VISIT…

А.В.Оболенская, З.П.Ельницкая,
АА.Леонович

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химико-механическая технология древесины и древесных материалов»

Москва
«Экология»

1991

УДК 674.03 + 547.458.81/(075.8)

Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов.—М.: «Экология», 1991.—320 с. ISBN 5—7120—0264—7

Рассмотрены основные вопросы теории химического и физико-химического анализа древесины и технических целлюлоз. Описаны методы микроскопических исследований древесных тканей и целлюлозных волокон, термического анализа древесины и волокнистых полуфабрикатов. Приведены методики изучения химического состава древесины и технических целлюлоз, в том числе с применением хроматографии, фотоколориметрии и спектрофотометрии. Изложены методы определения степени полимеризации целлюлозы и ее неоднородности по молекулярной массе. Особое внимание уделено математической обработке данных и результатов эксперимента в целом.

Для студентов лесотехнических вузов.

Табл. 20. Ил. 48. Библиогр.: 33 назв.

Рецензенты: д-р химич. наук, проф. Э. И. Чупка (ВНПОбумпром), кафедра химической переработки древесины и биотехнологии Белорусского технологического института.

2905000000-151
0----------18-91
037(01)-91

ISBN 5—7120—0264—7

© Оболенская А. В., Ельницкая З. П. Леоновнч А. А., 1991

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подготовке специалистов по химической и химико-механической переработке древесины важная роль принадлежит базовой дисциплине — химии древесины и синтетических полимеров, включающей в качестве основных разделов химию древесины и химию целлюлозы как ее основного компонента, вместе с тем имеющего самостоятельное значение. Обучение по дисциплине строится таким образом, что ее теоретические положения применяются и закрепляются в лабораторном практикуме.

Особенность данного учебного пособия заключается в последовательном изложении материала от структуры древесины в целом к ее химическому составу и затем к анализу технических целлюлоз, но в то же время теоретический материал и приведенные методики позволяют выполнять определенные циклы работ практически в любом порядке в зависимости от возможностей лабораторий и конкретного планирования учебного процесса на различных кафедрах. Содержащиеся в пособии методики включают элементы аналитической химии, физико-химического анализа, органической химии и детализированы настолько, что позволяют самостоятельно выполнять лабораторные работы. Подбор методик произведен в расчете на выполнение учебного практикума и работ научно-исследовательского характера. При написании учебного пособия использованы действующие отечественные и зарубежные стандарты на анализы древесины и технических целлюлоз, имеющаяся специальная литература, а также опыт вузов и исследовательских лабораторий.

Авторами учебного пособия являются преподаватели Ленинградской лесотехнической академии имени С. М. Кирова и Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности. Доцентом А. В. Оболенской написаны разделы 1.3 и 2.1.—2.9; доцентом З. П. Ельницкой — разделы 1.1 и 3.1—3.6; профессором А. А. Леоновичем — разделы 1.2; 4.1 — 4.4 и 4.6. Разделы 2.4.3, 3.2.6 и 4.5 написаны совместно А. В. Оболенской и З. П. Ельницкой; раздел 2.8.8— совместно А. А. Леоновичем и А. В. Оболенской.

Авторы благодарят сотрудников кафедры химии древесины Ленинградской лесотехнической академии за помощь в работе по подготовке учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина представляет собой уникальный постоянно возобновляемый источник химического сырья, значение которого в комплексной химической переработке непрерывно возрастает. Наиболее важной отраслью химической и химико-механической переработки древесины является производство технической целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов. Волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства применяют для выработки бумаги и картона, а целлюлозу для химической переработки используют в производстве искусственных волокон, пленок и др. В Советском Союзе большое развитие получили также гидролизные производства как составная часть микробиологической промышленности. Не потеряла до настоящего времени своего значения старейшая отрасль химической переработки древесины—лесохимические производства. Быстрыми темпами развивается химико-механическая переработка древесины — производство древесностружечных, древесноволокнистых плит и древесных пластиков. Перспективное направление составляет модификация древесины.

Химия древесины — наука, изучающая структуру, состав и свойства древесной ткани, строение и взаимодействие компонентов, входящих в древесный комплекс, и превращения, происходящие с этими веществами при химической и химико-механической переработке древесного сырья. Неотъемлемой частью химии древесины является анализ древесины, в широком смысле включающий определение химического состава древесины, а также выделение ее отдельных компонентов, их очистку и характеристику. Химический анализ древесины становится важной областью исследований в связи с проблемой утилизации биомассы дерева в целом. Данное учебное пособие излагает вопросы химического анализа в узком смысле, т. е. методы количественного определения важнейших компонентов древесины.

При переработке технической целлюлозы на бумагу и картон, а также в химической переработке к целлюлозе предъявляются определенные требования, в связи с чем проводятся специальные анализы технической целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов. Важную роль при химической переработке целлюлозы играет ее реакционная способность.

Поведение древесины в процессах химической и химико-ме-

ханической переработки (при варке и отбелке целлюлозы, гидролизе древесины, изготовлении древесно-плитных материалов и др.) определяется не только химическим составом древесины и свойствами ее отдельных компонентов, но и анатомическим строением древесины. В результате этого возникает необходимость микроскопического исследования древесины и целлюлозных волокон.

Методы анализа древесины и технических целлюлоз можно подразделить на химические и физико-химические. Химические методы анализа древесины базируются главным образом на различиях химических свойств компонентов древесины. Используются также различия в некоторых физико-химических свойствах, например растворимости. В косвенных методах анализа для определения продуктов реакций часто применяют физико-химические методы (хроматографию, спектрофотометрию и др.). В анализе технических целлюлоз для определения примесей остаточных компонентов обычно используют химические методы анализа, аналогичные применяемым в анализе древесины. Физико-химические свойства целлюлозы при ее анализе приобрели особо важное значение (определение степени набухания и растворимости в щелочах, вязкости и степени полимеризации, неоднородности по молекулярной массе). Для изучения анатомического строения древесины применяют физический (оптический) метод — микроскопию.

В настоящее время при анализе древесного сырья и готовой продукции и особенно в научных исследованиях все большее внимание уделяется физико-химическим и физическим методам. Успешное развитие этих методов связано с созданием эффективных приборов для инструментального анализа. Физическим и физико-химическим методам присуща высокая разрешающая способность, следствием чего являются специфичность и высокая точность.

В химии и физике древесины и целлюлозы наряду с оптической используют электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), колебательную спектроскопию в инфракрасной области (ИК-спектроскопию) и другие физические методы. Развитие методов термического анализа открывает возможности определения температурных переходов древесины и ее основных высокомолекулярных компонентов, кинетических параметров термопревращений, тепловых эффектов процессов. Спектрофотометрические и фотоколориметрические методы анализа обеспечивают наиболее быстрое количественное определение анализируемых компонентов, их производных и продуктов деструкции в

растворах. Широкое применение в анализе древесины получили методы распределительной хроматографии.

Результат химического или физико-химического анализа на его конечной стадии регистрируется в виде аналитического сигнала, представляющего собой физическую величину, функционально связанную с содержанием определяемого компонента, характерных функциональных групп или с другими параметрами. Этот сигнал может оцениваться в виде значения массы взвешиванием, в виде объема титранта по бюретке, по показаниям приборов для инструментального анализа или же регистрироваться самопишущими приборами.

При оценке качества древесного сырья и волокнистых полуфабрикатов стандартами предусматривается анализ двух или более (для обеспечения заданной сходимости результатов) параллельных проб образцов, отобранных из больших партий в соответствии с правилами отбора. Стандартные методы в основном разработаны для характеристики исходного сырья и контроля уровня проведения технологического процесса и продукции. Такой анализ может оказаться недостаточным для оценки эксплуатационных свойств готового материала и решения различных научно-исследовательских задач. В основном это касается выбора метода и методики анализа, когда вместо стандартизированной отдают предпочтение малоизвестной методике, если с ее помощью достигается цель. Например, в задачах с элементами статистических исследований число проб или образцов увеличивают, чтобы иметь возможность воспользоваться соответствующими расчетами и статистическими критериями. Такая информация является более полной и надежной. Следует, однако, заметить, что сама методика в задачах подобного рода должна строго выполняться в соответствии со стандартом, тогда как требования сходимости результатов параллельных определений необходимо обеспечить при разработке методики и ее отработке на стадии, предшествующей собственно эксперименту.

В связи с этим в учебное пособие включены сведения по математической обработке данных, относящихся к точечным определениям, корреляционной зависимости и получению и анализу регрессии. Решаемые задачи иллюстрируются примерами, заимствованными из конкретных исследований и производственной практики. При математической обработке данных целесообразно применять ЭВМ с использованием стандартных или специально разработанных программ.

В данном учебном пособии конкретным методикам анализа предшествует изложение теоретических вопросов, относящихся к сущности и химизму каждого метода анализа. Общие вопросы

теории химии древесины и целлюлозы, касающиеся строения и свойств древесины, а также строения и реакций ее важнейших компонентов и необходимые для понимания теории анализа, содержатся в ряде отечественных и зарубежных учебных пособий и монографий [11, 14, 15, 22, 24, 26, 27]. Литература же, посвященная специально анализу древесины и целлюлозы, малочисленна [18, 28, 30]. Имеется также техническая литература, относящаяся к контролю сырья, материалов и продукции в производстве [5, 17]. Некоторые вопросы исследования целлюлозы содержатся в книге [12]. Анализ лигнинов достаточно подробно изложен в книге [7], что позволило в- настоящем учебном пособии сосредоточить внимание на химическом анализе древесины в целом и ее основного компонента — целлюлозы.

Глава 1
ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

1.1. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Производство волокнистых полуфабрикатов в ЦБП и разработка новых технологий комплексной химической переработки всей биомассы дерева невозможны без глубокого изучения микроскопического (анатомического) и субмикроскопического строения древесины и целлюлозных волокон. Под древесиной понимают главную часть ствола дерева, освобожденную от коры (луба и корки). С биологической точки зрения древесина (ксилема)—продукт деятельности камбия (вторичной меристемы), состоящего из определенных клеточных элементов. Клетки одинакового строения, выполняющие одну и ту же функцию, образуют ткани. Различают три основных типа тканей: проводящие, механические и запасающие. Большинство клеток древесины направлено вдоль оси ствола и только клетки сердцевинных лучей расположены в радиальном направлении.

Сложное анатомическое строение древесины существенно различается. Как у разных древесных пород, так и в пределах одного дерева. Строение ствола дерева и древесины довольно подробно описано в ряде монографий и руководств [4, 14, 16, 24]. В данном учебном пособии приведены описания препаратов древесины некоторых хвойных и лиственных пород, используемых в отечественной целлюлозно-бумажной промышленности, а также основные гистохимические реакции целлюлозных волокон, полученных из древесины различными методами варки и отбелки.

1.1.1. Основные методы анатомического анализа древесных тканей и целлюлозных волокон

Основными методами анатомического анализа древесины и целлюлозных волокон являются: микроскопический, гистохимический и метод мацерации тканей. Все исследования проводятся с помощью микроскопа при увеличении 70Х или 120Х и в отдельных случаях, особенно при определении вида

волокон по морфологическим признакам, при увеличении 200Х или 500Х.

Микроскопический метод (метод оптической микроскопии) заключается в изготовлении очень тонких, прозрачных срезов и их исследовании в проходящем свете с помощью оптического микроскопа. Этот метод позволяет изучить строение древесины и определить породный состав по диагностическим признакам.

Гистохимический (микрохимический) метод основан на способности древесного волокна давать определенную окраску при взаимодействии специфических химических реагентов с каким-либо компонентом клеточной стенки. Подбирая соответствующие реагенты, можно различать по окраске волокнистые полуфабрикаты, изготовленные различными методами варки и отбелки, например сульфатную целлюлозу от сульфитной, беленую от небеленой.

Для выявления различий в породном составе древесины возможности гистохимического метода ограничены. С его помощью можно только отличать древесину хвойных пород от древесины лиственных, для чего чаще всего используют реакцию Мейле, которую проводят не на волокне, а на древесной щепе.

Древесную щепу помешают в стакан, заливают свежеприготовленным 1%-ным раствором $KMnO_4$ в таком объеме, чтобы покрыть щепу, выдерживают в течение 2 мин и сливают. Добавляют достаточный объем 12%-ного раствора HCl, выдерживают в течение 1 мин и сливают. Затем щепу покрывают избыточным количеством 1%-ного раствора NH_4OH. Древесина лиственных пород окрашивается в красный цвет с разными оттенками, древесина хвойных пород желтеет.

Метод мацерации тканей заключается в разделении древесной ткани на составляющие ее анатомические элементы (клетки) и последующем определении их размеров: длины, толщины (ширины, диаметра) и толщины клеточной стенки. В научно-исследовательских лабораториях для изучения субмикроскопической структуры стенки древесного волокна, ее изменений при различных технологических процессах получения и переработки целлюлозы широко используют различные физические методы: *микроскопию в поляризованном свете*, которую применяют, например, для исследования волокон с высокой степенью молекулярной ориентации, обладающих двойным лучепреломлением; *микроскопию в ультрафиолетовом свете*, позволяющую изучать распределение лигнина в клеточной стенке; *электронную микроскопию*. Последний метод наиболее эффективен в сочетании с

другими методами исследования структуры, особенно с рентгенографией и электронографией.

По способу исследования объектов электронные микроскопы можно разделить на следующие типы:

просвечивающие, в которых исследуемый объект просвечивается пучком электронов, создающим затем на экране или фотопластинке соответствующее изображение;

растровые (сканирующие), в которых изображение создается электронами, отраженными исследуемой поверхностью, причем пучок электронов сканирует поверхность подобно лучу в телевизионном кинескопе;

отражательные, в которых аналогично отражательному металломикроскопу изображение получается за счет потока электронов, отраженных от поверхности рассматриваемого объекта;

эмиссионные, в которых изображение формируется электронами, испускаемыми поверхностью самого исследуемого объекта.

Для исследования древесины и целлюлозных волокон при помощи электронного микроскопа применяют прямые и косвенные методы. К прямым методам относятся метод подготовки объектов необходимой толщины диспергированием (механическим, ультразвуковым и гидролитическим) и метод ультратонких поперечных и продольных срезов, к косвенным — получение реплик с поверхности образцов древесины, целлюлозных волокон или их срезов.

В настоящее время наряду с усовершенствованием просвечивающих (трансмиссионных) электронных микроскопов находит все более широкое применение растровая (сканирующая) электронная микроскопия. Растровый микроскоп отличается большой универсальностью и благодаря высокой глубине фокуса дает возможность с достаточной резкостью наблюдать поверхности образцов в трех измерениях. Для исследования в растровом микроскопе объекты готовят с помощью замораживания, травления или непосредственно изучают объект без специальной подготовки.

1.1.2. Микроскопическое исследование срезов древесины

Для микроскопического изучения строения древесины пользуются тремя срезами в трех взаимно перпендикулярных плоскостях: *поперечным* и двумя продольными — *радиальным* (в плоскости радиуса, под прямым углом к границам

годичных слоев) и *тангенциальным*, параллельным касательной окружности дерева (рис. 1.1).

Древесина как хвойных, так и лиственных пород на поперечном сечении состоит из концентрических *годичных слоев* (годичных колец). Эти слои можно различать благодаря образованию *ранней* (весенней) и *поздней* (осенней) древесины. Ранняя древесина менее плотная и более темная. Годичные слои хорошо различимы в древесине хвойных и кольцесосудистых лиственных пород и мало заметны у рассеянно-сосудистых. Ширина годичного слоя составляет от 1 до 10 мм

Рис. 1.1. Схема строения древесины с ориентацией срезов

и зависит от породы деревьев и условий роста: чем лучше условия роста, тем шире годичный слой. На радиальном срезе также можно заметить годичные слои, а на тангенциальном они отсутствуют, так как разрез может пройти только в какой-то одной части годичного слоя — в ранней или поздней древесине.

Микроскопическое исследование срезов древесины [16] позволяет изучать ее анатомические элементы (механические волокна, проводящие элементы, сердцевинные лучи и др.). Отдельные анатомические элементы и их диагностические признаки изучают также используя метод мацерации древесной ткани.

1.1.3. Подготовка препаратов и работа с микроскопом

Для приготовления препаратов к исследованию в микроскопе необходимы предметные и покровные стекла, препаровальные иглы, копьецо, стеклянные капельницы, чашки Петри, кристаллизаторы, ситечки и фильтровальная бумага. Предметные стекла—стеклянные пластинки прямоугольной формы размером 75Х25 мм, толщиной 1...1.2 мм. Покровные стекла — тонкие стеклянные пластиночки размером 18Х'8, 20Х20 мм. Предметные и покровные стекла должны быть чистыми, перед употреблением их протирают кусочком мягкой ткани, хранят в специальных коробочках.

Подготовка срезов. Изготовление срезов древесины проводят вручную остро отточенной бритвой или на специальных приборах — микротомах и ультрамикротомах. Первый метод, хотя и имеет большую давность, не потерял своего значения до настоящего времени. Основные его преимущества перед работой на микротомах — это быстрота и простота в приготовлении среза.

Получение срезов древесины на микро- или ультрамикротоме требует сложных методов фиксации и резки материала.. Подготовка срезов состоит в последовательном проведении следующих операций: обезвоживания; пропитки; полимеризации; заточки блока; изготовления ножа; резки; освобождения от полимеризата; окраски; промывки; фиксации. Этот метод используют главным образом для приготовления ультратонких срезов для электронной микроскопии [1].

Толщина изготовляемых срезов для оптической микроскопии должна быть в среднем 0,02...0,03 мм. Для более точных исследований — до 0,0005 мм.

Методика подготовки срезов вручную [3].

Для изготовления срезов древесины вручную применяют опасную бритву, имеющую одну совершенно плоскую сторону, без выемки или лезвия безопасной бритвы. Исследуемый образец древесины цилиндрической или прямоугольной формы вырезают из кусочка ствола острым ножом или скальпелем. Перед резкой образец древесины кипятят в течение 30 мин, а иногда и нескольких часов в воде с последующим переносом его в холодную воду или остыванием в том же сосуде, в котором проводилось кипячение. Это необходимо для удаления из древесины пузырьков воздуха и получения образца с определенной твердостью. Свежесрубленная древесина в большинстве случаев режется без всякой подготовки, но при этом ее необходимо держать в воде. Фиксированные образцы (выдержанные длительное время в этаноле, формалине или других реаген-

тах) тщательно промывают водой в течение некоторого времени,
чтобы удалить фиксирующий материал.

Образец мокрой древесины помещают между двумя кусочками пробки или бузины и для образования ровной поверхности срезают древесину острым ножом. Затем поверхность древесины смачивают водой и осторожно с нее снимают бритвой слои вместе с пробкой. Бритву также все время смачивают водой или спиртом, держат наискось, плоской стороной вниз, острием от себя и протягивают через объект скользящим движением, свободно и легко. Нельзя при этом прижимать локти к туловищу или опираться ими на стол, так как это лишит руки свободы движения. Если бритва врезалась в древесину слишком глубоко, лучше вынуть ее во избежание поломки. Срезы должны получаться очень маленькими (1 ... 2 мм^2) и совсем прозрачными. Полученные срезы снимают с лезвия очень осторожно мягкой кисточкой, переложив бритву в левую руку и не выпуская объект. Для проверки качества срезы переносят в заранее приготовленную каплю воды на предметном стекле и просматривают при малом увеличении микроскопа. Если срезы плохие, то их выбрасывают и делают новые.

Следует отметить, что приготовление срезов вручную требует известного навыка и умения владения опасной бритвой, чтобы получить с ее помощью удовлетворительные срезы. Необходимо бережно обращаться с бритвой, постоянно точить и править ее, оберегать от ударов и реактивов, держать сухой и закрытой.

Подготовка препаратов. Из полученных срезов готовят временные или постоянные препараты. Изучать древесину и целлюлозные материалы с помощью микроскопа через воздушную прослойку нецелесообразно, так как вследствие отражения лучей света от боковых частей материала его контуры будут видны очерченными слишком темными линиями. Поэтому исследуемый материал заключают в какую-либо жидкость, которая уменьшает отражение лучей и увеличивает прозрачность. Для более контрастного выявления особенностей строения анатомических элементов на срезах древесины до заключения их в ту или иную среду проводят окрашивание. Наиболее часто для окраски применяют 1%-ный водный раствор сафранина или комбинацию красителей: сафранин и водный синий; хризоидин и водный синий либо светлый зеленый. Срезы помещают в ванночку с красителем и выдерживают в нем в течение 5 мин, затем избыток красителя отмывают водой, глицерином или спиртом.

Приготовление временных препаратов. Каплю воды наносят пипеткой или стеклянной палочкой на середину

чистого сухого предметного стекла, препаровальными иглами переносят в нее срез и накрывают покровным стеклом. Покровное стекло прикладывают к предметному под острым углом так, чтобы оно касалось края капли; после этого его осторожно опускают. Капли жидкости, выступающие по краям покровного стекла, удаляют слегка смоченной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла. Если жидкости под стеклом мало, ее добавляют, приподняв покровное стекло, или наносят каплю воды вплотную к краю покровного стекла. При резком опускании покровного стекла в жидкости остаются пузырьки воздуха, заметные под микроскопом, в виде черных резко очерченных кружков, которые мешают изучению объекта в микроскопе.

Временные препараты могут быть использованы для исследований только на одном занятии. Долго сохранять их невозможно, так как вода быстро испаряется.

Приготовление постоянных препаратов. Для сохранения препарата в течение длительного времени окрашенные срезы древесины заключают не в воду, а в глицерин-желатиновую смесь или в пихтовый (канадский) бальзам. Перед заделкой срезы обезвоживают.

В. случае приготовления глицерин-желатиновых препаратов воду и избыток красителя из срезов удаляют тщательной промывкой глицерином с его отсасыванием. Эту операцию можно проводить на воронке фильтрующей обратной (с пористой стеклянной пластинкой) типа ВФОТ диаметром 10...20 мм. После этого срезы заключают в глицерин-желатину.

Для приготовления глицерин-желатины взвешивают 10 г сухой желатины, помещают в стакан и заливают 60 $см^3$ дистиллированной воды. После набухания прибавляют 70 $см^3$ чистого глицерина и несколько кристалликов фенола. Смесь подогревают на водяной бане до полного перемешивания веществ. Если смесь остается мутной, ее фильтруют в горячем виде через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром. Глицерин-желатину можно хранить в пробирке или колбе, закрытых пробкой с пропущенной через нее стеклянной палочкой. Перед употреблением глицерин-желатину нагревают на водяной бане до расплавления.

Глицерин-желатину (одну-две капли) стеклянной палочкой наносят на срез, предварительно помещенный на предметное стекло. Чтобы глицерин-желатина сразу не застыла на холодном предметном стекле, его слегка подогревают на спиртовке. На теплую каплю накладывают покровное стекло, также прогретое на пламени спиртовки, и кончиком иглы осторожно придавливают стекло, равномерно распределяя глицерин-желатину. Когда среда остынет, края покровного стекла можно обвести лаком,

чтобы предотвратить высыхание желатины. Этот способ приготовления препаратов достаточно простой, но срезы со временем обесцвечиваются.

Для заключения среза в *бальзам* процесс обезвоживания осуществляется значительно сложнее, так как ксилол, в котором растворен бальзам, совершенно не смешивается с водой. Вода (даже малейшие следы), оставшаяся в срезе, образует муть (эмульсию). Обезвоживание проводят водным этанолом восходящей концентрации: 40%-ным в течение I мин; 70 и 96%-ными — по 2 мин. Для удаления последних следов воды срез обрабатывают двумя каплями фенол-ксилола (ксилол с прибавлением 5.-.10% кристаллического фенола) в течение 2...3 мин и после просветления для удаления фенола срез промывают в чистом ксилоле.

Для заключения препарата в бальзам одну-две капли его раствора в ксилоле наносят стеклянной палочкой на срез и накладывают покровное стекло. Слегка надавливая на покровное стекло препаровальной иглой, удаляют из под него избыток бальзама и пузырьки воздуха. Выступивший вокруг покровного стекла бальзам удаляют нагретым копьецом или перочинным ножом. Через несколько дней бальзам у краев стекла подсохнет и препарат может быть окончательно вычищен бензином. Все операции по заключению в бальзам и глицерин-желатину могут быть проведены непосредственно на предметном стекле. Обычно на одно предметное стекло помещают рядом три среза: поперечный срез располагают слева, а продольные (радиальный и тангенциальный)—справа один под другим. За ходом обработки следят при малом увеличении микроскопа или в штативной лупе, не покрывая срезы покровным стеклом. Готовые постоянные препараты хранят в коробочках в вертикальном положении.

Методика мацерации древесной ткани. Мацерацию древесной ткани осуществляют разрушением межклеточного вещества в результате делигнификации сильными окислителями. Наиболее часто в качестве окислителей используют 10 или 20%-ные растворы хромовой кислоты или концентрированную азотную кислоту (плотностью 1,4 г/см') с добавлением небольшого количества хлората калия (бертолетовой соли).

Мацерацию древесины азотной кислотой осуществляют следующим образом: кусочек древесины толщиной в спичку и длиной 10...20 мм вырезают из той или иной части ствола дерева, помещают в пробирку, заливают 3...4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и вносят кристаллик бертолетовой соли. Пробирку нагревают на небольшом пламени спиртовки при слабом кипении в течение 3...4 мин. Чтобы не произошло

выброса смеси, необходимо нагревание проводить осторожно по всей поверхности пробирки. Нагревание прекращают при первых признаках мацерации, т. е. при появлении в жидкости отдельных волокон и их пучков. После охлаждения мацерированную древесину промывают дистиллированной водой путем многократного декантирования. Из полученных мацерированных волокон готовят препараты по указанной выше методике и исследуют с помощью оптического микроскопа.

Работа с микроскопом. Перед работой с микроскопом необходимо ознакомиться с инструкцией по его эксплуатации. Приступая к работе с микроскопом, необходимо снять с него чехол, аккуратно протереть от пыли мягкой тканью, затем с помощью зеркала и источника света, глядя в окуляр, добиться яркого, равноосвещенного поля зрения.

Для получения отчетливого изображения предметное стекло с изучаемым объектом помещают на предметный столик и с помощью макрометрического винта перемещают зрительную трубу по высоте, пока объект не будет ясно виден. Далее посредством микрометрического винта микроскоп устанавливают таким образом, чтобы можно было рассмотреть препарат по всей его толщине.

При исследовании препаратов древесины необходимо рассмотреть под микроскопом и зарисовать изображение всех трех срезов, отмечая при этом основные анатомические элементы (см. 1.1.4 и 1.1.5). Наблюдаемые срезы необходимо сравнить с микрофотографиями аналогичных образцов древесины в литературе (Оболенская А. В., Леонович А. А. Химия древесины.—Л.: ЛТА, 1989.—88 с.); [4] и др. В лаборатории по анатомии древесины должны также иметься соответствующие атласы и плакаты. По окончании работы следует убрать препарат, удалить пыль и следы жидкости с предметного столика и покрыть микроскоп чехлом.

1.1.4. Исследование срезов древесины хвойных пород

Древесина хвойных пород имеет сравнительно простое строение и состоит главным образом из ранних и поздних *трахеид*, которые занимают свыше 90% ее объема (рис. 1.2). Ранние трахеиды (рис. 1.2, а), образующиеся весной и летом, имеют тонкие стенки и широкие полости и являются водопроводящими элементами. На радиальных стенках трахеид находятся многочисленные окаймленные поры, обеспечивающие движение восходящего тока из клетки в клетку. Поздние трахеиды — толстостенные с узкими полостями (рис. 1.2, б). Они длиннее ранних, имеют меньшее число пор и выполняют механическую и

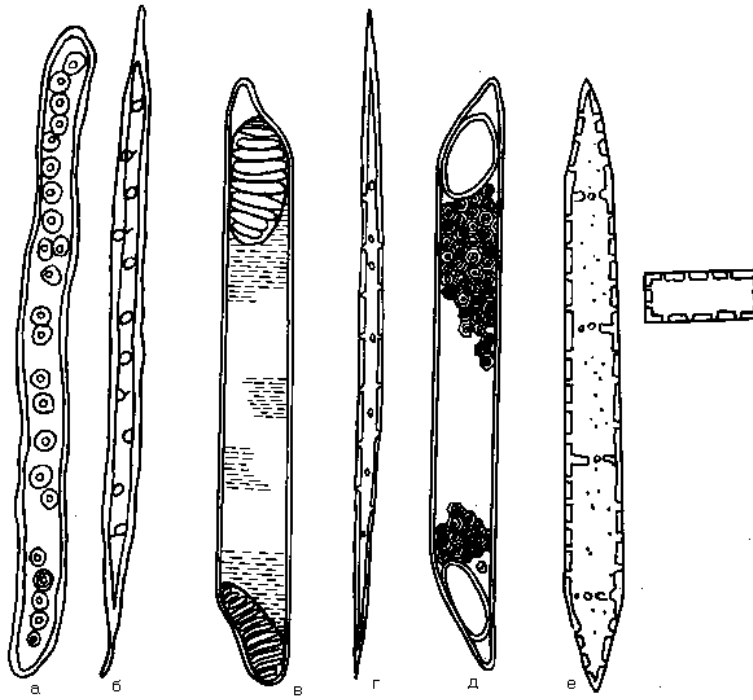


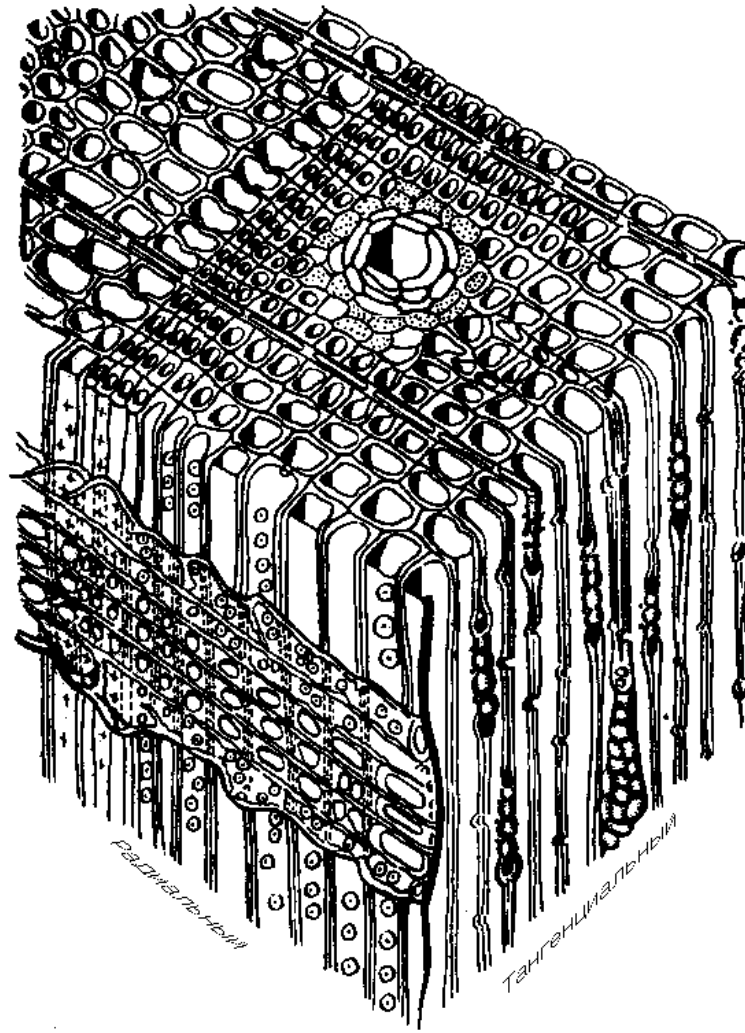
Рис. 1.2. Анатомические элементы древесины хвойных и лиственных пород:
а - ранняя (весенняя) трахеида; б - поздняя (осенняя) трахеида; в - элементарный сосуд со сложной перфорацией; г - волокно либриформа; д - элементарный сосуд с простой перфорацией; е - паренхимный тяж и паренхимная клетка

частично запасающую функции. Длина трахеид от 2,6 до 5,0 мм. Радиальный размер ранних трахеид составляет в среднем 40 мкм, поздних — 20 мкм. Живая *паренхимная ткань* представлена паренхимой сердцевинных лучей, В древесине некоторых хвойных (сосна, ель, лиственница) имеются смоляные ходы (вертикальные и горизонтальные). Они представляют собой межклеточные каналы, выстланные по периферии паренхимными клетками.

Анатомическое строение древесины хвойных пород рассмотрим на примере древесины сосны обыкновенной (Pinus sylvestris). Схема строения древесины сосны представлена на рис. 1.3.

Поперечный срез древесины. Рассматривая поперечный срез, следует найти все слагающие древесину клетки — тонкостенные ранние и толстостенные поздние трахеиды. Тра-

Поперечный



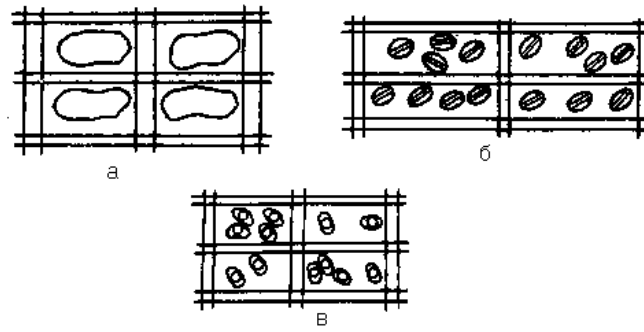


Рис. 1.3. Схема анатомического строения древесины сосны
Рис. 1.4. Поры на полях перекреста сердцевинных лучей с трахеидами: а — оконцевые; б — пицеоидные: в — таксодиоидные

хеиды должны быть расположены правильными рядами и иметь форму, близкую к прямоугольнику. Срединные пластинки будут отчетливо видны как тонкие линии, расширяющиеся в местах сближения трех-четырех клеток. Не составляет труда обнаружить границу годичного слоя — границу между поздними трахеидами предыдущего года и ранними трахеидами следующего. Необходимо рассмотреть сердцевинные лучи. Они узкие, большей частью однорядные, пересекают годичные слои по радиусу. Следует разыскать среди трахеид вертикальные смоляные ходы, которые, как правило, находятся в поздней части годичного слоя. На поперечном срезе хорошо видны их округлые каналы, окруженные живыми клетками эпителия. Диаметр смоляного хода примерно равен поперечнику четырех трахеид. Эпителий смоляных ходов сосны состоит из тонкостенных клеток. При изготовлении препаратов эти клетки сминаются или рвутся, на срезах они часто видны в виде отверстия с неровными краями. Однако в препарате всегда можно найти смоляные ходы и в хорошем состоянии.

Радиальный срез. На радиальном срезе нужно найти хорошо заметные годичные слои, включающие ранние трахеиды с широкими полостями и поздние толстостенные трахеиды с узкими полостями. При рассмотрении среза можно заметить, что весенние трахеиды в радиальном направлении по размеру больше, чем в тангенциальном, концы трахеид слегка закруглены. На стенках трахеид видны многочисленные окаймленные поры. Осенние трахеиды на радиальном разрезе меньше, чем на тангенциальном; концы их заострены. Обратить внимание на немногочисленность пор. Они малозаметны и у некоторых трахеид вообще отсутствуют. Поэтому окаймленные поры в поздних трахеидах лучше рассматривать на тангенциальном срезе. Окаймленные поры на препарате найти очень легко, так как такая пора на радиальной стенке ранней трахеиды представлена в виде двух хорошо заметных окружностей, вписанных одна в другую. Большая окружность — это дно камеры поры, меньшая — отверстие (порус). Между большой и малой окружностями при большом увеличении можно видеть ясно выраженный торус, в виде несколько размытого с неровными краями кружка.

На радиальном срезе следует разыскать вертикальный смо-

ляной ход, проходящий параллельно трахеидам. Если срез прошел точно по оси смоляного хода, то на препарате виден канал, по периферии которого располагаются тонкостенные эпителиальные клетки, а за ними находятся клетки сопровождающей паренхимы. Чаще всего радиальный срез проходит по касательной к смоляному ходу, поэтому на разрезе канала видны только довольно крупные прямоугольные тонкостенные паренхимные клетки, сопровождающие смоляной ход.

Далее следует рассмотреть сердцевинные лучи, проходящие перпендикулярно трахеидам и вертикальным смоляным ходам и включающие несколько слоев паренхимных клеток (высота сердцевинного луча). Верхние и нижние слои клеток сердцевинного луча состоят из горизонтальных лучевых трахеид, имеющих одревесневшие клеточные стенки, снабженные мелкими окаймленными порами. Внешняя поверхность стенок лучевых трахеид гладкая, внутренняя — с характерными зубчатыми утолщениями, придающими этим клеткам ажурный вид. Горизонтальные трахеиды, как и ранние вертикальные, выполняют водопроводящую функцию. Внутренние ряды состоят из живых паренхимных длинных клеток с гладкими стенками и служат для распределения органических веществ по радиусу ствола и хранения запасных питательных веществ.

Особое внимание необходимо обратить на пересечение вертикальной трахеиды с клеткой луча, называемое *полем перекреста*. Характер и число пор на поле перекреста имеют основное диагностическое значение (рис. 1.4). На радиальном срезе сосну обыкновенную легко отличить от других хвойных пород по наличию одной крупной оконцевой поры на поле перекреста. На препарате видно, что паренхимные клетки луча довольно длинные, занимают до десятка полей перекреста, поэтому на одной клетке луча встречается до 10 и более оконцевых пор.

Среди сердцевинных лучей следует попытаться найти горизонтальный смоляной ход. Если срез прошел по оси смоляного хода, то в центре сердцевинного луча хорошо виден канал с крупными тонкостенными эпителиальными клетками, а за ними — паренхимные клетки серцевинного луча. Если срез прошел по касательной к оси смоляного хода, то на срезе просматриваются только эпителиальные клетки.

Тангенциальный срез. На тангенциальном срезе годичных слоев не видно, так как срез проходит только в какой-то одной части годичного слоя — в ранней или поздней древесине. Необходимо заметить, что трахеиды на тангенциальных стенках — без окаймленных пор; окаймленные поры видны в виде утолщений на рассеченных радиальных стенках. Парал-

лельно длинным стенкам трахеид почти во всех препаратах можно найти вертикальные смоляные ходы, которые имеют тот же вид, что и на радиальном срезе, Сердцевинные лучи, разрезанные поперек, имеют вид полосок. На этом срезе луча следует подсчитать число клеток по высоте (слойность) и по ширине (рядность). Большинство лучей однорядные многослойные (от 2 до 15 слоев). Встречаются и широкие сердцевинные лучи (двух- или многорядные) с горизонтальными смоляными ходами. Канал смоляного хода выстлан эпителиальными клетками и окружен паренхимными клетками сердцевинных лучей.

Анатомическое строение древесины ели, лиственницы и пихты. По анатомическому строению древесины ель и лиственница очень сходны между собой. На полях перекреста сердцевинных лучей с трахеидами как у ели, так и у лиственницы имеется по 4...6 мелких пицеоидных пор (см. рис. 1.4, б). Смоляные ходы немногочисленные. Эпителиальные клетки толстостенные и по своей форме отличаются от эпителиальных клеток сосны. Однако древесина лиственницы отличается от древесины ели резким переходом от ранней части к поздней в пределах одного годичного» слоя, а также большей шириной ранних трахеид и двурядным расположением в них окаймленных пор.

Древесину пихты легко отличить от древесины других хвойных пород отсутствием смоляных ходов и наличием в поле перекреста двух — четырех таксодиоидных пор (см. рис. 1.4, в). Переход ранних трахеид в поздние в пределах годичного слоя, как правило, постепенный. Сердцевинные лучи однорядные, многослойные (4...20 слоев).

Таким образом, основными диагностическими признаками при определении породного состава древесины хвойных пород являются: строение, форма и число пор на поле перекреста сердцевинных лучей с трахеидами; присутствие или отсутствие в древесине смоляных ходов; однорядное или двурядное расположение окаймленных пор. Диагностические признаки наиболее легко установить на радиальном срезе, но лучше рассматривать все три среза.

1.1.5. Исследование срезов древесины лиственных пород

Древесина лиственных пород по сравнению с древесиной хвойных имеет наиболее сложное строение (рис. 1.5). Механическую функцию выполняют волокна либриформа и волокнистые трахеиды. Водопроводящие ткани состоят из сосудов и сосудистых трахеид. Паренхимные клетки образуют сердцевинные лучи и вертикальную (тяжевую) паренхиму. В древесине лист-

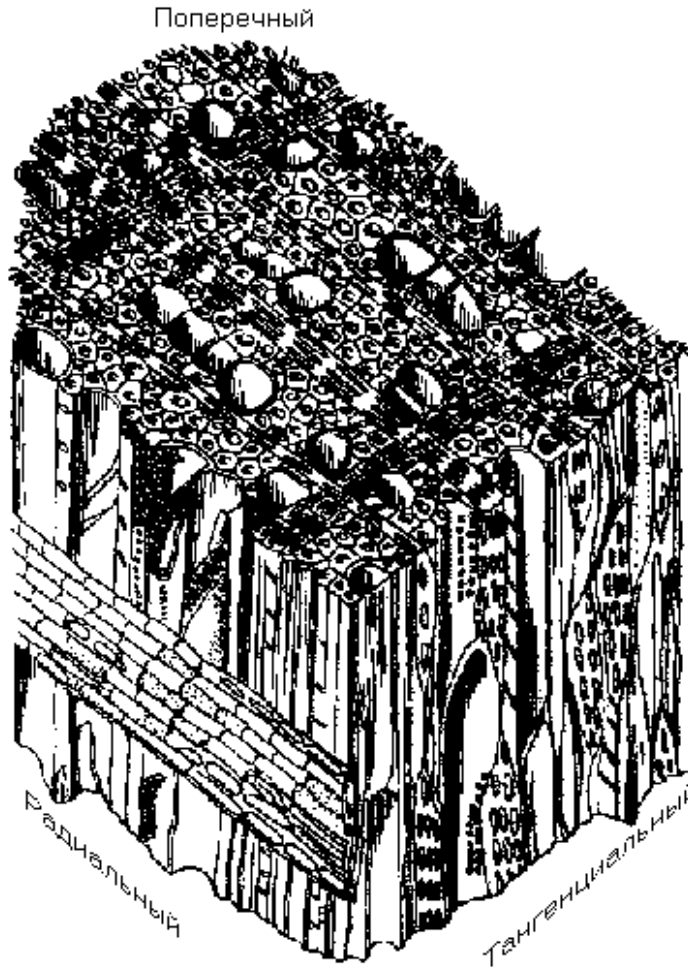


Рис 1.5. Схема анатомического строения древесины березы

венных пород (умеренной климатической зоны) отсутствуют смоляные ходы.

Волокна либриформа представляют собой мертвые, сильно вытянутые по длине прозенхимные клетки с заостренными концами и толстыми одревесневшими стенками (см. рис. 1.2, г}. Длина волокон либриформа колеблется от 0,3 до 2,6 мм. Поры на стенках немногочисленные, узкие, щелевидные. Наличие большего или меньшего числа волокон либриформа в древесине определяет ее твердость и плотность.

Сосуды представляют собой трубки длиной около 2 см, а в отдельных породах до 10 см и более. Сосуды состоят из элементарных сосудов (члеников), разделенных между собой

перфорационными пластинками. Тип перфорационных пластинок (простая или лестничная) является постоянным и характерным для каждой породы и может служить для их распознавания (см. рис. 1.2, в, д).

У отдельных видов (липы, дуба, ясеня) крупные сосуды (d = 0,2...0,5 мкм) расположены в ранней древесине в один, два, три ряда кольцом вдоль границы годичного слоя. Поэтому их древесину называют кольцесосудистой или кольцепоровой. У березы, осины, ольхи, ивы крупных сосудов нет, а мелкие (d = 0,0I6...0,2 мкм) располагаются равномерно по всему годичному слою радиальными группами по два-три и больше. Древесину этих пород относят к типу рассеянно-сосудистой. Диагностическое значение имеют также форма и размеры пор в стенках сосудов.

Волокнистые и сосудистые трахеиды лиственных пород, в отличие от трахеид хвойных пород, имеют меньшую длину, редко превышающую 0,5 мм. От волокон либриформа они отличаются более заметной полостью, меньшей толщиной оболочки, а также наличием мелких окаймленных пор. Сосудистые трахеиды имеют большую полость и большее число пор, чем волокнистые, и выполняют водопроводящую роль.

Паренхимные клетки в древесине лиственных пород образуют, кроме сердцевинных лучей, вертикальную (тяжевую) паренхиму, располагающуюся обычно около крупных сосудов и являющуюся запасающей тканью. Клетки паренхимы имеют форму удлиненных четырехгранных призм. Обычно эти клетки соединяются вместе и образуют продолговатые паренхимные тяжи, разделенные поперечными перегородками. Верхняя и нижняя клетки имеют по одному заостренному концу (см. рис. 1.2, е).

Анатомическое строение древесины лиственных пород рассмотрим на примере древесины березы бородавчатой (Betula verrucosa) (рис. 1.5).

Поперечный срез. Рассматривая поперечный срез, следует прежде всего определить границу годичного слоя по двум-трем рядам сплюснутых в тангенциальном направлении волокон либриформа. Основную часть годичного слоя представляют собой волокна либриформа. В поперечном разрезе — это мелкоклетная ткань с заметно утолщенными стенками и узкими полостями.

Далее необходимо найти сосуды, хорошо заметные среди либриформа своими более крупными отверстиями. Они примерно одинакового диаметра (некрупные) располагаются более или менее равномерно по всему годичному слою радиальными

группами по два-три. Однако встречается как одиночные сосуды, так и группы по шесть-восемь сосудов. Очертание одиночных сосудов овальное, а в группах — многоугольное.

Следует обратить внимание на сердцевинные лучи — узкие полоски, пересекающие поперек годичные слои древесины. Они видны на срезе в виде одного-двух или реже трех-четырех рядов клеток. Клетки вертикальной паренхимы и трахеиды очень небольшие и найти их на поперечном срезе без дополнительного окрашивания почти невозможно.

Радиальный срез. На срезе как при малом, так и при большом увеличении хорошо наблюдается граница годичного слоя в виде двух-трех рядов сплюснутых клеток либриформа. Волокна либриформа на радиальном срезе — длинные клетки с заостренными концами, равномерно утолщенными стенками и довольно узкими полостями. Наряду с волокнами либриформа встречаются волокнистые трахеиды с едва заметными окаймленными порами. Обратить внимание, что у сосудов отчетливо видны лестничные перфорации между отдельными члениками. На тонких стенках некоторых сосудов можно наблюдать очень мелкие окаймленные поры.

На радиальном срезе нужно попытаться обнаружить и клетки вертикальной паренхимы в виде удлиненных тяжей. Затем следует рассмотреть сердцевинные лучи, вытянутые перпендикулярно волокнам либриформа и сосудам. Если срез прошел строго вертикально и рассек весь луч по его высоте, нужно сосчитать число слоев (от 1 до 50). В местах полей перекреста между сосудами и сердцевинными лучами находятся полуокаймленные поры, форма которых подобна форме окаймленных пор сосудов.

Тангенциальный срез. На этом срезе граница годичного слоя не наблюдается. Волокна либриформа видны, как и на радиальном срезе, в виде узких толстостенных клеток с заостренными концами. В их стенках можно найти щелевидные поры. У сосудов необходимо найти остатки лестничной перфорации и хорошо просматриваемые многочисленные мелкие, сомкнутые, реже сближенные окаймленные поры. По ширине сосуда насчитывается до 12 ... 18 рядов пор.

При рассмотрении среза обратить внимание на веретенообразную форму поперечного разреза сердцевинных лучей. Высота их различна и может быть очень большой, ширина же невелика. Лучи часто однорядные, но встречаются трехрядные и редко четырехрядные.

Анатомическое строение осины и дуба. По строению древесина осины близка к древесине березы. Основная масса древесины осины также состоит из толстостенных волокон либри-

форма, в стенках которых имеются мелкие щелевидные косо расположенные поры. Граница годичного слоя выражена неясно. Обе породы имеют сосуды диаметром 0,06...0,1 мм. Однако у осины они более многочисленные, образуют радиальные группы, состоящие из двух — пяти сосудов. Одиночные сосуды встречаются редко.

Основным диагностическим признаком, позволяющим различать древесину осины и березы, является строение сосудов (см. рис. 1.2). У осины сосуды имеют простые перфорационные пластинки с одним округлым отверстием, а у березы, как уже отмечалось, перфорационные пластинки лестничные. На стенках сосудов осины наблюдаются крупные, округлые супротивные или очередные поры. По ширине сосуда насчитывается до шести — восьми рядов пор. Сердцевинные лучи у осины в большинстве случаев однорядные, узкие; по высоте насчитывается до 30 клеток. Волокнистые и сосудистые трахеиды в древесине осины отсутствуют.

Древесина дуба является примером древесины лиственных пород кольцесосудистого типа. В ранней древесине имеются крупные сосуды, располагаемые кольцом вдоль границы годичного слоя. В некоторых сосудах видны обрывки тилл. Тилла — вырост протопласта паренхимной клетки, проникший через пару пор в полость смежного сосуда. Мелкие сосуды находятся в поздней древесине, имеют радиальное расположение, т. е. группы этих сосудов вытянуты параллельно сердцевинным лучам. Водопроводящую функцию в древесине дуба, кроме сосудов, выполняют сосудистые трахеиды, располагающиеся как в поздней, так и ранней древесине. Волокна либриформа с сильно утолщенными оболочками и небольшими полостями. В поперечном разрезе они многогранные и плотно сомкнутые. Большинство сердцевинных лучей древесины однорядные, но имеются немногочисленные многорядные. Они могут содержать до 30 рядов клеток. Клетки вертикальной паренхимы нередко окружают сосуды и образуют прослойки среди либриформа. Они отличаются тонкими оболочками и относительно большими полостями.

1.1.6. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон

Микроскопическое исследование целлюлозных волокон давно уже вошло в практику не только научно-исследовательских институтов, но и заводских лабораторий целлюлозно-бумажной промышленности. Эти исследования позволяют достаточно глубоко изучить вид волокнистых полуфабрикатов, особенности их структуры, изменения размеров волокон и содержания

отдельных химических веществ в клеточных стенках при различных химических воздействиях в процессах как получения, так и переработки технических целлюлоз и других полуфабрикатов в бумагу, картон, искусственные волокна, пленки и т. д.

При микроскопическом анализе волокнистых полуфабрикатов используют гистохимический метод, основанный, как уже отмечалось, на получении специфических окрасок древесных и целлюлозных волокон. Для окраски применяют некоторые неорганические и органические красители — малахитовый зеленый (дигидроксокарбонат меди — $Cu_2(OH)_2CO_3$), конго красный, сафранин, фуксин и др., а также перманганат калия и специальные реактивы — хлор-цинк-иод, смесь нитрата кальция и иода и др.

Приготовление препаратов окрашенных волокон. Из технической целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов готовят только временные препараты с заключением в растворы реагентов, дающих специфическую окраску, или в воду.

На предметное стекло из капельницы наносят одну-две капли дистиллированной воды, в которую помещают очень небольшое количество исследуемого образца. При помощи препаровальных игл целлюлозные волокна тщательно разделяют и равномерно распределяют на предметном стекле. После этого целлюлозные волокна осушают фильтровальной бумагой и на слегка влажные волокна наносят две-три капли красителя или другого реагента. Волокна хорошо перемешивают и накрывают покровным стеклом. Покровное стекло прикладывают к предметному под острым углом так, чтобы оно касалось края капли жидкости и после этого его осторожно опускают (см. с. 14). Капли жидкости, выступающие по краям покровного стекла, удаляют слегка смоченной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла. Приготовленный препарат закрепляют на предметном столике микроскопа и приступают к его изучению.

Идентификация целлюлозных волокон из различных растительных тканей. Одним из наиболее распространенных реактивов для качественной идентификации целлюлозных волокон является хлор-цинк-иод. Он относится к такому типу реагентов, которые образуют с основным компонентом (целлюлозой) волокон окрашенные соединения, цвет которых зависит не от цвета реактива, а от свойства волокна. По окраске можно различить волокна хлопковой и древесной целлюлозы разного выхода, а также волокна древесной массы. К недостаткам раствора хлор-цинк-иода можно отнести получение различной окраски (синяя или фиолетовая) в зависимости от рецепта его лриготовления и ее неустойчивость на волокнах вследствие быстрого улетучивания иода из раствора. Поэтому препараты

целлюлозных волокон следует готовить и рассматривать под микроскопом за сравнительно короткое время.

Небольшой образец увлажненной целлюлозы помещают на предметное стекло, тщательно раздергивают препаровальными иглами и осушают фильтровальной бумагой. На слегка влажные волокна наносят две-три капли хлор-цинк-иода, хорошо перемешивают и покрывают покровным стеклом. Для получения насыщенной окраски волокон хлор-цинк-иод дают в избытке, который затем удаляют слегка увлажненной фильтровальной бумагой, подводя ее к одному краю покровного стекла.

Препараты непосредственно после их изготовления рассматривают в хорошо освещенном поле зрения микроскопа, получил достаточно резкое изображение волокон. При окраске хлор-цинк-иодом волокна принимают следующие цвета: хлопковые — винно-красный; волокна технической древесной целлюлозы — сине-фиолетовый; волокна древесной массы — золотисто-зеленый. По истечении некоторого времени волокна изменяют окраску, причем древесная целлюлоза принимает темно-синюю окраску, хлопковые волокна синеют, а древесная масса становится бледной, почти бесцветной.

Приготовление раствора хлор-цинк-иода в соответствии с ГОСТ 7500—85. Для получения раствора хлор-цинк-иода (реактива Хернберга) сначала готовят два раствора: 50 г хлорида цинка растворяют в 25 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании, затем раствор охлаждают (плотность полученного раствора 1,75...1,82 $г/см^3$); 5,25 г иодида калия и 0,25 г вода металлического растворяют в 12,5 $см^3$ дистиллированной воды. Далее растворы смешивают, для этого к 40 $см^3$ первого раствора при непрерывном перемешивании по каплям добавляют 14 $см^3$ второго раствора. Полученную смесь переливают в сухой высокий цилиндр, на поверхность раствора опускают небольшой кристаллик иода и цилиндр закрывают стеклянной притертой пробкой. Раствор оставляют на 24 ч в защищенном от света месте и после отстаивания осадка сливают в бутыль из темного стекла с притертой пробкой. Готовый раствор хлор-цинк-иода хранят не более 6 мес в темном месте.

Идентификация целлюлозных волокон, полученных разными методами варки. Гистохимические реакции позволяют также идентифицировать волокнистые полуфабрикаты, изготовленные из древесины хвойных и лиственных пород разными методами варки (сульфатными или сульфитными). Это обусловлено тем, что в различных процессах варки химический состав волокон в результате частичной их делигнификации, а также некоторого удаления гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, изменяется неодинаково. Подбирая соответствующие реактивы, окрашивающие тот или другой компонент волокна, становится возможным различать волокнистые полуфабрикаты под микроскопом

по внешнему виду, окраске и диагностическим (морфологическим) признакам. Для этих целей в настоящее время разработан ряд методик [4], отдельные из них приведены ниже. Следует отметить, что большинство методик не дает однозначной идентификации волокна и требует обязательной проверки результатов на заведомо известных образцах целлюлозных волокон. Особенно затруднительна идентификация целлюлоз по породному составу, так как окраски, возникающие при обработке тем или иным реагентом, являются очень близкими по оттенку. Поэтому для четкого разделения волокон из разной древесины необходимо учитывать диагностические признаки. Очень трудно различать по методу варки и беленые целлюлозные волокна.

Идентификация небеленых целлюлоз из древесины хвойных и лиственных пород. Для идентификации небеленых сульфитных и сульфатных целлюлозных волокон, полученных как из древесины хвойных, так и лиственных пород, используют различные методики. В основе ряда методик лежит окрашивание волокон растворами малахитового зеленого и основного фуксина, приготовленных по различным рецептам. Оба красителя взаимодействуют с остаточным лигнином, который в зависимости от метода варки имеет разные строение и состав.

Методика анализа небеленых целлюлоз из древесины хвойных пород (в соответствии с ГОСТ 7500—85). На предметное стекло помещают небольшой образец целлюлозы и обрабатывают двумя-тремя каплями смеси растворов малахитового зеленого, основного фуксина и соляной кислоты. Волокна тщательно раздергивают и перемешивают. Обработку производят в течение 1 мин. Окрашенные волокна переносят на ситечко и промывают водой до бесцветных промывных вод. Готовят препарат по методике, указанной на с. 26, и исследуют его под микроскопом. Волокна небеленой сульфитной целлюлозы окрашиваются в темно-малиновый или фиолетовый цвет, хорошо выделяются ярко окрашенные «глазки»— замыкающие мембраны окаймленных пор. Волокна небеленой сульфатной целлюлозы окрашиваются в сине-зеленый цвет, «глазки» отсутствуют.

Приготовление растворов. Для приготовления раствора малахитового зеленого 2 г $Cи_2(OH)_2CO_3$ растворяют в смеси, состоящей из 80 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ 96%-ного этанола. Для приготовления раствора фуксина 1 г основного фуксина растворяют в смеси 80 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ 96%-ного этанола. Перед анализом растворы малахитового зеленого и фуксина смешивают в отношении 1:2 и в смесь добавляют I часть 0,1%-ного раствора HCl.

Методика анализа небеленых целлюлоз из древесины лиственных пород (4). На предметное стекло помещают небольшой образец целлюлозы, смачивают водой, раздергивают препаровальными иглами на отдельные волокна, затем осушают их фильтровальной бумагой. На волокна последовательно наносят равные объемы (по две-три капли) растворов основного фуксина и малахитового зеленого и волокна и тщательно перемешивают. Окрашивание производят в течение 2 мин. Волокна переносят на ситечко и промывают водой от избытка красителя до бесцветных промывных вод. На чистом предметном стекле готовят препарат из окрашенных волокон по методике, указанной на с. 26, и просматривают его под микроскопом. Волокна небеленой сульфитной целлюлозы окрашиваются в красновато-фиолетовый цвет, волокна небеленой сульфатной — в голубой.

Приготовление растворов. Для получения раствора фуксина 0,25г основного фуксина и 15 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды; для приготовления раствора малахитового зеленого 0,25 г $Cu_2(OH)_2CO_3$ и 15 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Определение равномерности провара технических целлюлоз. Одной из разновидностей гистохимического анализа целлюлозных волокон является определение равномерности провара целлюлозы. Метод основан на микроскопическом исследовании препаратов волокон целлюлозы, окрашенных специфическими химическими реагентами, взаимодействующими с лигнином: 2%-ным видным раствором малахитового зеленого, подкисленным несколькими каплями концентрированной уксусной кислоты, и 2%-ным водным раствором конго красного, Эта методика наиболее пригодна для целлюлозы средней жесткости. Равномерность провара мягкой целлюлозы определяют по интенсивности красного цвета, образующегося при окраске волокон азоиметиланилином, Данный метод менее точен и редко применяется.

Небольшой образец целлюлозы помещают на предметное стекло, смачивают водой, расщепляют препаровальными иглами на волокна и осушают фильтровальной бумагой. Затем волокна в течение 2 мин окрашивают несколькими каплями раствора малахитового зеленого (число капель раствора красителя надо брать такое, чтобы волокна были погружены в него полностью). Окрашенные волокна переносят на ситечко, промывают водой от избытка красителя до бесцветных промывных вод, отжимают препаровальными иглами и вновь переносят на предмет-

ное стекло, где снова осушают фильтровальной бумагой. После этого на целлюлозу наносят несколько капель раствора конго красного. Окраску производят в течение 2 мин, снова волокна переносят на ситечко, промывают и отжимают. Из окрашенных волокон готовят препараты и исследуют их под микроскопом. О равномерности провара судят по окраске волокон. В неравномерно проваренной целлюлозе волокна имеют розовую и зеленую окраску. В равномерно проваренной целлюлозе окраска волокон промежуточная: розовые волокна местами окрашены в зеленоватый цвет, зеленые волокна — в розоватый. Чем однороднее и мягче проварена целлюлоза, тем бледнее окраска розовых и зеленых волокон.

Подсчитывают в пяти препаратах волокна, имеющие розовую, зеленую и промежуточную окраску. Однородность провара выражают в процентах от общего числа волокон (не менее 300).

Определение равномерности отбелки целлюлозы. Метод основан на микроскопическом исследовании препаратов волокон беленой целлюлозы, окрашенных 2%-ным водным раствором малахитового зеленого, подкисленного несколькими каплями концентрированной уксусной кислоты, и 1%-ным водным раствором основного фуксина. Небольшой образец используемой целлюлозы помещают на предметное стекло, с помощью препаровальных игл расщепляют на отдельные волокна в нескольких каплях дистиллированной воды. Волокна осушают фильтровальной бумагой и наносят на них несколько капель раствора малахитового зеленого. Для закрепления красителя препарат осторожно подсушивают над электрической плиткой. Затем волокна переносят на ситечко, промывают водой до бесцветных промывных вод, отжимают препаровальными иглами и помещают на предметное стекло, где осушают фильтровальной бумагой. На промытый и высушенный образец целлюлозы наносят несколько капель раствора основного фуксина. Окраску проводят в течение 1 мин. Окрашенные волокна переносят на ситечко и промывают слабым раствором соляной кислоты (1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды) до бесцветных промывных вод. Затем целлюлозу тщательно промывают водой (для удаления соляной кислоты) и отжимают. Из волокон приготавливают препараты по методике, указанной на с. 26, и исследуют их под микроскопом. Волокна хорошо отбеленной целлюлозы — бесцветны; волокна полубеленой целлюлозы — бледно-розового цвета; волокна небеленой целлюлозы — красного цвета. Неравномерно отбеленная целлюлоза состоит из волокон, окрашенных в различные указанные выше цвета.

1.2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Термин термический анализ охватывает ряд смежных инструментальных методов, в которых устанавливается зависимость параметров какого-либо физического свойства вещества от температуры. Каждый параметр регистрируется как динамическая функция температуры. Измерения, выполненные при постоянной температуре (изотермическое определение изменения массы), в анализе древесины и технических целлюлоз практически не используются. Изменения массы или химического состава образцов после нагревания при постоянной температуре по сути не являются термическим анализом.

1.2.1. Методы термического анализа

Конкретный вид метода термического анализа определяется регистрируемым параметром и используемым измерительным прибором. Данные представляются с помощью соответствующей кривой (рис. 1.6).

Под *термогравиметрией* (ТГ) понимают метод, регистрирующий массу вещества m в зависимости от температуры T при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью. В качестве измерительного прибора используют термовесы, обеспечивающие непрерывное взвешивание образца при его нагревании. *Термогравиметрия по производной* (ТГП) позволяет получить первую производную кривой ТГ по температуре или по времени. Оба этих метода связаны с изменением массы в процессе термического разложения (или превращения) древесинного вещества, его компонентов или технических продуктов. Они позволяют установить температуру начала термического разложения вещества, конечную температуру процесса или изучаемой стадии, скорость процесса термического разложения. При комплексном исследовании, когда оба метода используются для исследования одного и того же образца, изучают кинетику процесса терморазложения. Кинетические параметры используют для установления механизма пиролиза древесины, исследования термического разложения целлюлозы, при разработке способов снижения горючести древесных и целлюлозных материалов, а также для решения технологических задач, связанных с нагреванием сырья и полуфабрикатов.

В методах, основанных на измерении энергии вещества, регистрируют разность температур исследуемого вещества и эталона (стандартного вещества термически не активного в

условиях анализа). В *дифференциальном термическом анализе* (ДТА) исследуемый образец и эталон находятся в идентичных условиях (температура, среда), нагреваются с регулируемой скоростью. Запись ведется в виде *кривой нагревания* (кривой Т) и кривой ДТА. Методом *дифференциальной сканирующей калориметрии* (ДСК) регистрируется энергия, необходимая для выравнивания температур исследуемого вещества и эталона в зависимости от времени или температуры. В качестве измерительного рибора используют калориметр, а регистрируемым параметром

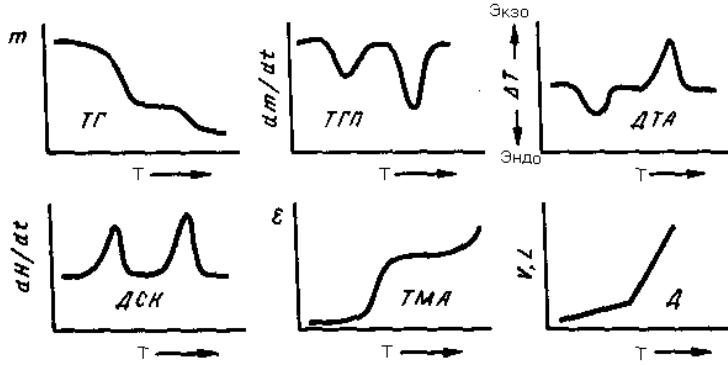


Рис. 1.6. Методы термического анализа
ТГ - термогравиметрия, ТГП - термогравиметрия по производной, ДТА - дифференциальный термический анализ, ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия, ТМА - термомеханический анализ, Д - дилатометрия

является тепловой поток dH/dt. С помощью этих методов устанавливают тепловые эффекты при нагревании образцов, наличие термических превращений древесины и ее компонентов, границы изучаемых процессов,

В методах, связанных с изменением размеров образца в зависимости от температуры, регистрируют деформацию образца ε при нагревании под нагрузкой — *термомеханический анализ* (ТМА), либо изменение объема V или длины L образца без приложения механических усилий — дилатометрия. С помощью этих методов определяют температуру стеклования, температуру текучести (для производных целлюлозы), фиксируют фазовые переходы, вычисляют коэффициенты линейного расширения.

С целью комплексного исследования поведения образцов при нагревании приборы дополняют устройствами, позволяющи-

ми регистрировать выделяющиеся при термическом разложении летучие продукты, определять с помощью газовой хроматографии и масс-спектроскопии их состав. Кроме того, регистрируют изменение электропроводности и методом эманационного термического анализа устанавливают изменение радиоактивности. В современных приборах такого типа используют цифровые методы регистрации и предусмотрены выводные устройства, предназначенные для использования малых ЭВМ. Широкое распространение получил венгерский прибор, известный как дериватограф системы Паулик—Паулик—Эрдей. Он служит для *совмещенного термического анализа* с получением кривых Т, ТГ, ТГП и ДТА. Многие лаборатории нашей страны оснащены таким прибором, а в научных публикациях по механизму термодеструкции целлюлозы и древесинного вещества содержатся экспериментальные результаты, полученные с использованием дериватографа.

1.2.2. Совмещенный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Дериватограф системы Паулик—Паулик—Эрдей включает ячейку для дифференциального термического анализа и термовесы для термогравиметрии, которые также регистрируют скорость изменения массы. Схема прибора приведена на рис. 1.7. Ячейка для ДТА имеет регистратор разности температур ΔT исследуемого образца и эталона — оксида алюминия(III) Al_2O_3 и регистратор температуры образца Т. Нагрев ячейки осуществляется с помощью программного регулятора нагрева, обеспечивающего заданную скорость нагрева (обычно 1...10 град/мин) и равномерность повышения температуры. Закрываемые крышкой платиновые тигли с карманами для термопар заполняются исследуемым веществом и эталоном. Термопары подключены к гальванометрам зеркального типа. Нагрев осуществляют с помощью печи. Световые сигналы от источников света, отражаясь от зеркальных поверхностей гальванометров, падают на* фотобумагу. Регистрирующий барабан вращается с постоянной скоростью и обеспечивает развертку записи сигналов во времени. Дополнительным источником света на фотобумагу наносятся шкалы времени и массы.

Держатель образца соединен с весами, автоматически регистрирующими текущую массу образца (ТГ-кривая). С помощью электромагнитной катушки и магнита регистрируется скорость перемещения коромысла, соответствующая скорости уменьшения массы образца (ТГП-кривая). Результаты после проявления фотобумаги обрабатываются.

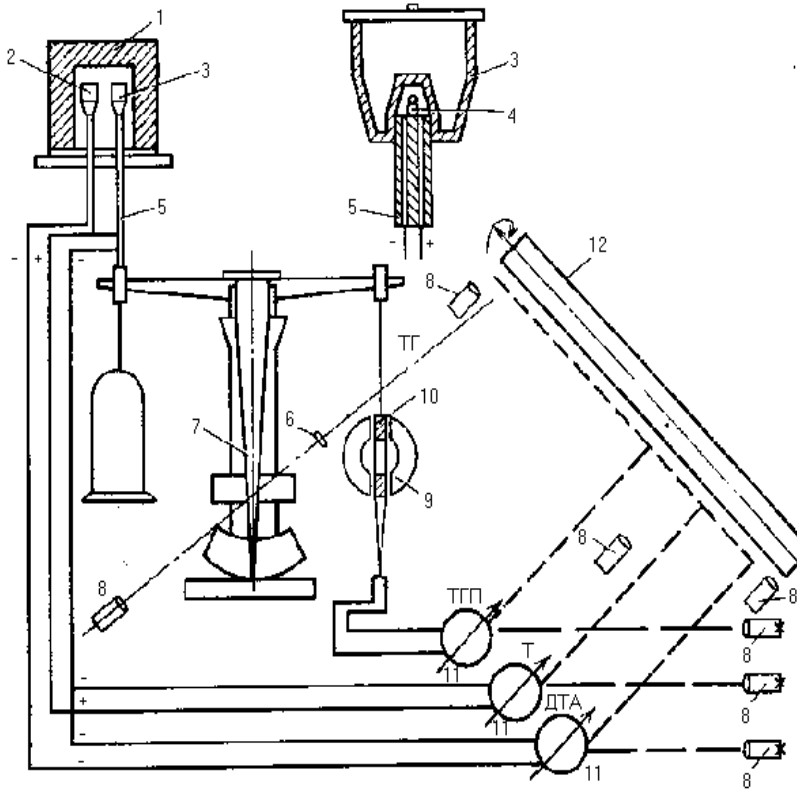


Рис. 1.7. Принципиальная схема дериватографа
1 - печь, 2 - тигель с эталоном, 3 - тигель с образцом, 4 - термопара, 5 - держатель образца, 6 - оптическая щель, 7 - коромысло разноплечих весов, 8-источник света, 9-электромагнитная катушка, 10 - постоянный магнит, 11 - гальванометр, 12 - регистрирующий барабан с фотобумагой

Методика работы включает подготовку дериватографа к работе, калибровку прибора, проведение испытания, обработку полученных кривых, расчеты и интерпретацию полученных результатов.

Подготовка дериватографа к работе. Берут навеску исследуемого образца (масса около 100...150 мг в зависимости от плотности вещества) в одном платиновом тигле и такую же навеску — в другом. Тигли закрывают крышками и устанавливают в ячейку прибора на торцы держателя образцов, накрывают кварцевым стаканом и опускают печь.

Барабан при красном свете заряжают фотобумагой, закрывают кожухом и устанавливают в прибор. Рассчитывают и устанавливают необходимую скорость вращения барабана.

Поворотом, диска программного управления задают начальное напряжение и скорость его повышения. Например, установка на делении 200 мин обеспечивает скорость нагрева 5 град/мин.

Устанавливают чувствительность гальванометра ТГП 1/10 и гальванометра ДТА 1/5. Предел измерения гальванометра Т устанавливают на конечную температуру 600°С.

Калибровка прибора. Согласно инструкции на прибор проводят калибровку по массе и температуре. В соответствии со значением конечной температуры устанавливают деление штриховального шаблона напротив щели регистрирующего барабана. Включают двигатель барабана, при этом зажигаются источники света штриховки и отсчета времени. По-окончании калибровки выключают двигатель и возвращают шаблон в исходное положение. Устанавливают конкретную скорость вращения барабана, выбранную для опыта.

Методика анализа. После подготовки прибора анализ проводят в следующем порядке: дезарретируют весы, включают гальванометры, ручку барабана ставят в нулевое положение, включают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего устройства. Включают нагрев печи и источники света для записи всех четырех параметров — Т, ТГ, ТГП и ДТА.

После завершения анализа на конечной температуре (или после полного оборота барабана) выключают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего барабана, нагрев печи, источники света, гальванометр и арретируют весы. Регистрирующий барабан вынимают из прибора и приподнимают печь. Светочувствительную фотобумагу проявляют, фиксируют и сушат обычным образом. Затем проводят обработку экспериментальных кривых.

На кривой нагревания температура откладывается по оси ординат снизу вверх, время τ — по оси абсцисс слева направо. На ТГ-кривой масса образца откладывается по оси ординат сверху вниз. Запись кривой ТГП представляет собой первую производную термогравиметрической кривой, а запись кривой ДТА — разность температур ΔT. Если при нагревании в образце не происходит никаких, физических или химических превращений, то ΔT остается постоянной и кривая идет параллельно оси времени τ. Если же изменяется физическое состояние образца или происходят термические превращения, то кривая ДТА отклоняется от базовой линии: для экзотермических реакций — вверх, для эндотермических — вниз. Соответственно на кривой появляются экзотермический пик (экзотерма) и эндотермический пик (эндотерма).

Ширину пика определяют по оси абсцисс как временной или

температурный интервал между точками начала отклонения кривой от базовой линии и возврата к ней. Высоту пика определяют по перпендикуляру к оси абсцисс между вершиной пика и интерполированной базовой линией. Начальная температура $T_н$ — температура, при которой изменение массы образца достигает предела чувствительности термовесов и начинает превышать его, а конечная $T_к$ — температура, при которой интегральное изменение массы в процессе (или на стадии) достигает максимума. Температурный интервал реакции определяют как разность конечной и начальной температур ($T_к$ — $T_н$).

Поскольку кривые на дериватографе записываются как функции времени, то для их перевода в кривые зависимости от температуры проводят разметку дериватограммы: из точек пересечения кривой Т с горизонтальными калибровочными линиями температуры опускают перпендикуляры на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температуры. Значения могут быть нанесены с постоянным шагом. Для выражения потери массы образца в процентах по кривой ТГ производят пересчет с учетом начальной массы анализируемого образца и масштаба шкалы ТГ.

Режим испытания строго фиксируют в рабочем журнале, где указывают: испытуемый образец; его характеристику; массу навески, мг; инертное вещество (эталон); массу эталона, мг; чувствительность (Т, °С; ТГ, мг; ТГП—1/10; ДТА—1/5); условия нагревания (печь № 1 или № 2), начальную температуру, исходное напряжение; расположение штифтов; переключатель скорости; частоту вращения барабана (100, 200 или 400, мин$^{-1}$); атмосферу испытания (воздух или инертный газ).

Выбор атмосферы определяется задачами исследования. В частности, если необходимо изучить термоокислительную деструкцию, то надо использовать атмосферу воздуха, затем провести анализ в атмосфере инертного газа (обычно азота или аргона) и результаты сопоставить между собой.

Обработка дериватограмм. В качестве примера на рис. 1.8 приведены кривые анализа древесины березы в атмосфере воздуха при нагревании до температуры 500°С (стадия, соответствующая выходу летучих продуктов). Размеченную дериватограмму обрабатывают далее. На ней по кривой ТГП отмечают начало процесса потери массы и его окончание (одностадийный процесс). На кривую ТГ переносят значения соответствующих температур $T_н$ и $T_к$ и находят температурный интервал реакции ($T_к$-$T_н$). Более сложные процессы рассматривают как последовательность одностадийных процессов.

На кривой ДТА устанавливают характер пиков (экзотермн-

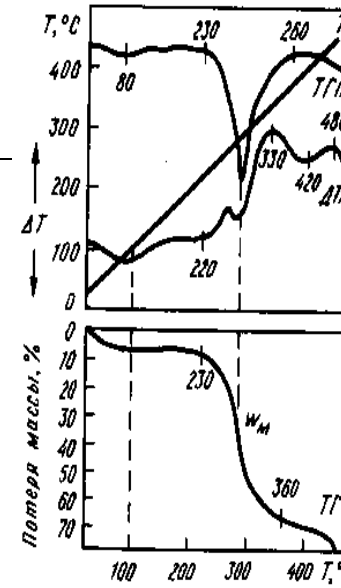


Рис. 1.8. Кривые термического анализа древесины березы:

$\omega_м$ - относительная потеря массы, соответствующая максимальной скорости термического разложения.

ческий или эндотермический), рассчитывают на ширину (проводя базовую линию), высоту, площадь и экстраполированную точку начала процесса. Плохо разрешенные экзотермы или эндотермы могут рассматриваться как результат наложения одиночных пиков.

Интерпретация результатов термического анализа. Как правило, все кривые сопоставляются между собой. Появление эндо- или экзотермического эффекта, не сопровождающегося изменением массы, может указывать на изменение физического состояния, кристаллизацию или структурирование. Например, процесс размягчения сопровождается изменением теплоемкости вследствие изменения возможных видов движения молекул и на кривой ДТА отражается в виде эндотермического излома. Кристаллизация и структурирование протекают с выделением тепла, а плавление и разложение сопровождаются его поглощением. Окисление продуктов термического распада вызывает появление ярко выраженного экзотермического пика.

Уменьшение массы, регистрируемое на кривой ТГ (температурные границы процесса определяют с помощью кривой ТГП), может являться следствием сушки образца и находить отражение на кривой ДТА, а также быть результатом химических превращений: термической и термоокислительной деструкции, полимераналогичных превращений и др.

При сопоставлении кривых ТГП и ДТА их вид может оказаться аналогичным. Это указывает на протекание химической реакции в образце, не сопровождаемой иными превращениями. Если же обе кривые показывают изменение, но их вид различен, то это свидетельствует о протекании двух или нескольких превращений (химических или физических), а появившийся на кривой ДТА пик является результатом сложения двух или нескольких термических эффектов.

По кривой ТГ представляется возможным определить скорость термического разложения при заданной температуре или

максимальную скорость разложения, соответствующую минимуму на кривой ТГП. Иногда на кривой Т указывают температуру, соответствующую дискретной потере массы (например, 10%; 50%). Подобная обработка выполняется непосредственным измерением и простым расчетом. Более сложным оказывается нахождение эффективных (суммарных) кинетических параметров, важнейшим из которых является энергия активации термической деструкции.

1.2.3. Определение эффективной энергии активации деструкции материала по данным термогравиметрии

Методы расчета энергии активации основаны на формальном кинетическом уравнении

$$v_T = -d\omega / dT = (A / v_{нагр}) e^{-E/RT} \omega^n \qquad (1.1)$$

где v_T — скорость термодеструкции; ω — масса вещества, расходуемая в реакции разложения; и $v_{нагр}$ — скорость нагревания; n — порядок реакции; А — предэкспоненцнальный множитель.

Для расчета Е используют метод Райха — Фуосса. Согласно этому методу расчет выполняют с использованием точки перегиба на кривой ТГ, которую находят по кривой ТГП. Этой точке соответствуют параметры v_{max}, T_{max}, ω_{max}, входящие в уравнение прямой:

$$\lg v_T = \lg A + E / R[(\omega_{max} / v_{max} T_{max}^2) \lg \omega - (1/2{,}3T)], \qquad (1.2)$$

где v_{max} — максимальная скорость разложения; T_{max} и ω_{max} — температура и масса, соответствующие максимальной скорости разложения.

Тангенс угла наклона этой прямой равен значению E/R. В работе [19] графическое определение v_T и ручной расчет заменены более точным численным дифференцированием кривой ТГ с расчетом величины Е на ЭВМ серии ЕС. Программа составлена на алгоритмическом языке ФОРТРАН. Алгоритм этой программы включает следующие операции:

ввод исходной информации — массивов значений массы и температуры, определенных по ТГ-кривым через равные интервалы 1/Т, а также заданного числа точек;

определение скорости деструкции с помощью подпрограммы «Дифференцирование функции, заданной таблицей значений в равноотстоящих точках». Эта подпрограмма вычисляет вектор $z=(z_1 \ldots z_n)$ значений производной функции, заданной вектором

$y=(y_1 \ldots y_n)$ ее значений y, в n равноотстоящих точках x_i с шагом $h=x_i - x_{i-1}$ $(i = 2,...,n)$, где x_i—производная интерполяционного многочлена Лагранжа 2-й степени $y_i(x) = a_i x^2+b_i x+c_i$, построенного по трем последовательным точкам. При этом рассчитываются величины a_i, b_i, c_i;

нахождение значений массы ω_{max}, температуры T_{max} и скорости разложения v_{max}, соответствующих точке перегиба на ТГ-кривой;

определения коэффициента $(\omega_{max}/v_{max}T^2_{max})$;

вычисление значений lgv_T, и $(\omega_{max}/v_{max}T^2_{max})lg\omega$-1/2,3T;

аппроксимация полученного ряда точек многочленом вида ax + b методом наименьших квадратов, где a равно E/R, b равно частотному фактору A.

Программа приведена в Приложении 1. По данным автора программы [19], при объеме выборки, равном 10, коэффициент вариации для двух полимеров при ручном расчете составляет 3,28...4,37%, а при расчете на ЭВМ — 0,79...1,28%.

1.2.4. Термомеханический анализ

Термомеханический анализ используется для установления температурных переходов (T,,) в древесине или целлюлозе. Их регистрируют при механическом воздействии на образец в заданном режиме нагревания. Температурным переходам отвечает какое-либо изменение структуры образца. Однако характер этого изменения не обязательно должен доказываться результатами самого термомеханического анализа. Обычно метод ТМА дополняют другими методами исследования. Исключение составляют задачи прямого определения значений ТП для технологических целей установления температурных интервалов переработки волокнистых полуфабрикатов или эксплуатации целлюлозных материалов в режиме нагревания.

Результаты анализа регистрируются в виде зависимости показателя механических свойств образца от температуры. График этой зависимости называют термомеханической кривой (ТМ-кривой). Наибольшее распространение получили методы, в которых регистрируют динамический модуль сдвига образцов (главным образом при исследовании синтетических полимеров) или деформацию сжатия ε.

Метод снятия ТМ-кривых при статически действующей нагрузке — метод изодинамического нагрева — заключается в постоянном воздействии на образец нагрузки, создающей

заданное напряжение σ, а деформация регистрируется при линейном повышении температуры в испытательной ячейке. Используют также метод периодически действующей нагрузки, при этом степень обратимости деформации выявляется в определенном температурном интервале более четко, чем при изодинамическом нагреве. Периодическое нагружение осуществляют через интервал в несколько градусов при продолжительности действия нагрузки в течение примерно 15 с, при статически действующей нагрузке показания снимают через 5...10°С, а в области температурных переходов это делают чаще. Полученные значения деформации используют для построения ТМ-кривой.

Дополнительное включение в установку двухкоординатного самопишущего прибора позволяет производить запись ТМ-кривой на диаграммную ленту.

Выбор скорости повышения температуры в режиме изодинамического нагрева определяется скоростью протекания релаксационных процессов и зависит от собственных параметров образца. Для однотипных по своей природе материалов скорость нагрева устанавливают на основании результатов, полученных при снятии серии ТМ-кривых путем установки образца в прибор, нагретый до заданной температуры, и снятия отсчетов, начиная непосредственно с момента установки, причем температура сохраняется постоянной. Следующая ТМ-кривая снимается таким же образом, но при более высокой температуре. Полученное семейство кривых представляет температурно-временную зависимость деформации образца, поскольку каждый образец при нахождении в нагретой камере проходит ряд неравновесных состояний, соответствующих условиям динамического повышения температуры. Для древесины и волокнистых полуфабрикатов характер температурно-временной зависимости хорошо разрешается при снятии ТМ-кривой со скоростью повышения температуры в нагревательной печи прибора 1,0...1,5 град/мин.

Существуют два подхода к обработке результатов термомеханического анализа. Согласно первому рассматривают качественный характер ТМ-кривой и количественно определяют значения $T_н$, принимая за искомую ту температуру, при которой характер кривой достоверно изменяется. Найденные в трех параллельных опытах значения $T_н$ усредняют. Согласно второму проводят количественные обсчеты точек по всей ТМ-кривой, получая ее как усредненную из нескольких параллельных. Результаты дополняют данными по изменению линейных размеров образца под действием температуры — дилатометрической кривой. По разности этих кривых находят

«истинную» кривую изодинамического нагрева [12]. По ней применительно к узкой температурной области предлагается рассчитывать следующие параметры: модуль упругости E, податливость D и температурный коэффициент деформации dε/dT

$$E(T_i) = \frac{\sigma}{\varepsilon(T_i)}; \quad D(T_i) = 1/E(T_i); \quad d\varepsilon/dT = \Delta\varepsilon/\Delta T \qquad (1.3)$$

Поскольку и при таком расчете абсолютные значения деформации зависят от условий определения (напряжения при снятии кривой, скорости нагрева, массы образца, его плотности), то значение $T_н$ и результаты расчета по формулам (1.3) являются относительными кинетическими характеристиками. Для одинаковых условий проведения термомеханического анализа или для сравнения внутри испытанной серии использование результатов правомерно.

Хорошее разрешение температурных переходов получают в рамках первого подхода при использовании запресованных (таблетированных) образцов. В этом случае регистрируют остаточные «замороженные» напряжения в запресованных образцах, которые при нагревании в процессе анализа до $T_н$ проявляются вследствие релаксации как деформация восстановления. Упругое восстановление возможно только при условии увеличения числа внутренних степеней свободы, что характеризует смысл температурного перехода, отражающего структурные изменения.

Снятие ТМ-кривых по методу регистрации процесса упругого восстановления позволяет обоснованно отказаться от поправки на линейное изменение размера вследствие нагревания. Получаемая ТМ-кривая имеет знакопеременный характер, тогда как действие поправки всегда однозначно. Сочетание термомеханического анализа таблетированных и измельченных образцов исследуемого объекта позволяет с точностью ±3°C установить значение $T_н$.

Целлюлозные и древесные образцы гигроскопичны. Вода является пластификатором целлюлозных систем, что требует специального учета при термомеханическом анализе. Для этого образцы доводят до абсолютно сухой массы или кондиционируют в постоянных условиях, после чего устанавливают в прибор для термомеханического анализа.

Температурный переход при 220...225°C, интерпретируемый как температура стеклования целлюлозы, лежит в пределах ее термической деструкции. Требуется подтвердить, что величина $T_н$ в технологических задачах имеет смысл границы физиче-

ского состояния, а не является результатом потери массы при термическом разложении образца. Подтверждающими результатами могут быть данные термогравиметрии, согласно которым находят начальную температуру терморазложения как соответствующую потере массы образца до критериального значения (1 или 5%).

В исследованиях физико-химических свойств целлюлозы, где требуется строгость доказательств, значение температуры стеклования целлюлозы устанавливают как функцию от доли нелетучих пластификаторов в целлюлозе с последующей экстраполяцией значений на нуль.

Для снятия ТМ-кривых используют приборы типа ПТП-1 и динамометрические весы Картина. Прибор типа ПТП-1 позволяет создавать напряжение в образце 50 кПа (0,5 кг/см^2). Деформацию фиксируют с помощью индикатора часового типа. Точность при такой регистрации результатов невысока. Лучшие результаты получают с использованием прибора, смонтированного на базе аналитических весов и получившего название динамометрических весов Картина.

Снятие ТМ-кривых на весах Картина. Динамометрические весы Картина (рис. 1.9)—прибор, предназначенный для автоматической записи ТМ-кривых с образцов, приготовленных для испытания в виде таблеток или порошка при различных постоянных нагрузках в пределах от 10 до 100 кПа в интервале температур от 20 до 260°С. Установкой блока охлаждения нижний предел может быть сдвинут до температуры — 50°С. К плечу через струну прикреплен пуансон с диаметром в месте контакта с образцом 8 мм. Для размещения образца имеется подъемный столик. Двухкоординатный самописец регистрирует температуру нагрева и деформацию. Прибор допускает прямое снятие отсчетов с последующим построением ТМ-кривой.

Подготовка образца. Для анализа древесины или другого прочного материала (картона, древесноволокнистых плит и др.) используют механическое выпиливание образцов. Во избежание разрушения подгонку окончательного размера производят с помощью надфиля, доводя диаметр до 10 мм. Высота заготовки должна составлять 2...5 мм. При необходимости ее обеспечивают подгонкой на абразивном круге.

Для анализа листовых волокнистых полуфабрикатов их измельчают с использованием, например, бытовой электрокофемолки с последующим фракционированием на ситах. Отбирают фракцию 1,0...0,25 мм и кондиционируют. Таблетирование образцов проводят в гидравлическом лабораторном прессе. Пресс-форму цилиндрического типа диаметром 50 мм и высотой 40 мм с отверстием диаметром 10 мм, снабженную

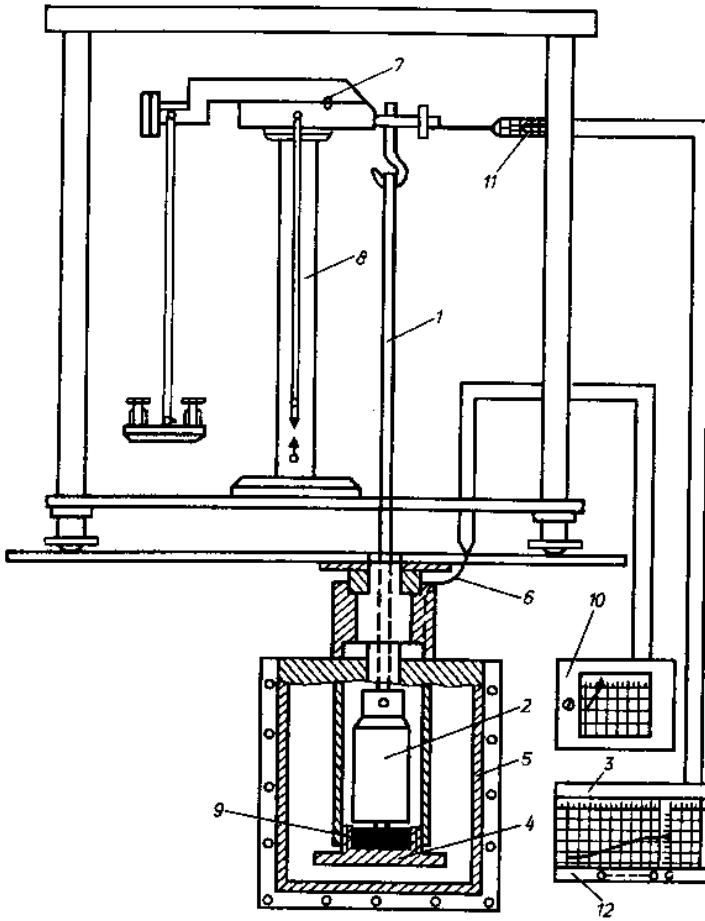


Рис. 1.9. Схема прибора весы Каргина:
1 - стальная струна, 2 - пуансон, 3 - держатель образца (стол), 4 - ограничитель, 5 - нагревательная печь, 6 - термопара, 7 - нагревательные элементы, 8 - "колончатые весы", 9 - образец, 10 - механотрон, 11 - самопишущий прибор КСП-4, 12 - двухкоординатный самопишущий прибор

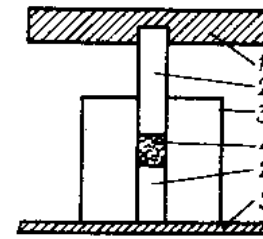


Рис. 1.10. Пресс-форма для изготовления образцов для ТМА:
1 - прокладной лист, 2 - втулка, 3 - корпус формы, 4 - образец, 5 - поддон

двумя пуансонами (рис. 1.10), нагревают на подкладном металлическом листе толщиной 2...5 мм в горячем прессе в течение 15 мин. Навеску массой 0,30 г засыпают в предварительно нагретую пресс-форму и прессуют в течение 4 мин при давлении 500 МПа. Температура плит пресса и пресс-формы составляет 100°С. Во избежание повреждения плит пресса на верхнюю втулку надевают шайбу диаметром 100 мм, также нагретую до температуры 100°С. В таких условиях получают таблетку плотностью 1200 ... 1300 кг/м^3. Таблетку извлекают и устанавливают в прибор для ТМА.

Для образцов, имеющих насыпную массу не менее 400 кг/м^3 (выделенные препараты лигнина, препараты целлюлозы Кюршнера и т. п.), таблетирование не является обязательным, если в проводимом исследовании ТМ-кривые, полученные на таблетированных и порошкообразных образцах, не будут сравниваться между собой иначе, чем по значениям $T_н$.

Методика анализа. Сначала готовят прибор для записи результатов. В двухкоординатный самописец помещают лист диаграммной бумаги на планшет таким образом, чтобы линия, ограничивающая двухкоординатную сетку сверху, совместилась с двумя горизонтальными рисками, находящимися в плоскости планшета, а линия, ограничивающая координатную сетку слева,—с вертикальной риской. С помощью ручек устанавливают масштабы для шкалы температуры х 1 мВ/см, для шкалы деформации у 20 В/см.

Предварительно без образца определяют график нагрева печи, задаваемый с помощью ЛАТРа с тем, чтобы скорость повышения температуры в печи лежала в пределах 1,0...1,5 град/мин. Записывают условия нагрева: напряжения по показаниям вольтметра, значения температуры из диаграммы самописца и рассчитанную скорость нагрева.

Пример записи приведен ниже.

Время, мин.	0	10	20	30	40	И т.д.
Напряжение, В	130	130	135	135	140	
Температура, °С	20,0	31,1	42,9	53,8	65,6	
Скорость нагрева, град/мин	-	1,1	1,2	1,1	1,2	

Полученные значения используют для назначения режима нагревания. Если этот узел не автоматизирован, то напряжение, подаваемое на печь, регулируют вручную.

Исследуемый образец помещают в форму подъемного столика, который ввинчивают в направляющую перфорированную трубу на 3...5 оборотов до соприкосновения образца с пуансоном. На чашку весов устанавливают набор гирь для обеспечения

заданного напряжения в образце (m пуансона-m гирь)/S. Для напряжения 10 кПа набор гирь составляет 163,60 г. Дезарретируют весы и проверяют соосность образца и пуансона визуально через перфорацию в направляющей трубе. При несовпадении пуансон приподнимают с помощью арретира и опускают вновь. Допускается небольшая поправка пуансона спичкой через перфорацию. Затем осторожно устанавливают нагревательную печь. При работе с порошкообразными образцами после установки нагревательной печи прибор не включают в сеть, а оставляют под нагрузкой для релаксации напряжений в образце, и запись ТМ-кривой проводят на следующие сутки.

Прибор включают в сеть, устанавливают с помощью ЛАТРа режим нагрева. Нажимают кнопку самописца «двиг» и кнопку «контроль нуля». Ручками «установка нуля» выводят указатели на начальные отметки шкал координат x и y. Нажимают кнопку «перо», при этом перо должно совместиться с отметкой «0» диаграммы, кнопку возвращают в исходное положение. Установочными винтами приводят в соприкосновение лампу-механотрон с плечом весов, что проявляется в срабатывании указателя шкалы y. Этот указатель устанавливают на отметку, близкую к середине шкалы для таблетированных образцов или к «0» для порошкообразных и выпиленных. Затем нажимают кнопку «диагр», регулируют при необходимости пишущее устройство и нажимают кнопку «перо». Включают нагревательную печь.

В процессе снятия ТМ-кривой на самописце регистрируются температура в печи (температура образца) и деформация (перемещение плеча весов). Для перевода записываемых значений по шкале y, мм, в действительную деформацию прибор снабжен оптической системой, позволяющей с точностью 0,7 мкм по шкале визуально регистрировать перемещение пуансона, которое собственно и является действительной деформацией образца.

После достижения конечной температуры прибор отключают, весы арретируют, нагревательную печь опускают и вынимают образец. Диаграмму обрабатывают или строят ТМ-кривую.

Калибровку прибора проводят не реже 1 раза в месяц. При этом калибруют термопару, устанавливают масштаб измеряемых величин на двухкоординатном самописце, корректируют при необходимости режим нагрева печи.

В рабочем журнале указывают: испытуемый образец, его характеристику; способ подготовки образца (таблетирование, измельчение, выпиливание); массу навески, мг; высоту образца, мм; режим испытания (изодинамический нагрев при скорости

повышения температуры 1,1...1,2 град/мин и напряжение в образце 10 кПа); конечную температуру испытания, °С.

В журнал записывают текущие данные для трех параллельных определений, а из диаграммы переносят значения для построения ТМ-кривых в желаемом масштабе или обрабатывают кривую по диаграмме. Пример записи в журнале по первому варианту:

Форма I

Продол-Жительность. Мин	Напряжение В	x, мм	Температура, °С	Скорость нагрева, Град/Мин	y, мм	Деформация.	
						мкм	%
0	130	0	20,0	-	2	-	-
5	130	1	25,6	1,1	2	0	0
10	130	2	31,0	1,1	3	3	0,1
15	135	3	36,8	1,2	4	6	0,2

Непосредственно с прибора отсчитываются температура, °С (по самописцу КСП-4), и деформация, мкм (по показаниям оптической системы). Деформацию выражают в процентах только для образцов с фиксированной высотой (таблетированных или выпиленных). Скорость нагрева указывают для соблюдения воспроизводимости результата. Если плотность образца влияет на значения деформации, а также на точность определения значений температурных переходов, повышаясь с ее увеличением, то скорость нагрева влияет на значение $T_н$. С увеличением скорости нагрева оно сдвигается в область повышенных температур, с уменьшением — пониженных из-за релаксационной природы температурных переходов.

Обработка ТМ-кривых. Данные изодинамического нагрева трех параллельных образцов (в измельченном виде или выпиленных) обрабатывают по первому методу, используя графический прием нахождения значения $T_н$: как точку на достоверном отклонении второй ветви кривой от закона, по которому изменялась ее первая ветвь, или на пересечении касательных к двум ветвям ТМ-кривой. На кривой может быть несколько переходов, устанавливают значение каждого из них. Найденные значения по каждой из трех параллельных кривых усредняют, рассчитывают ошибку, с которой определено значение $T_н$ (см. 4.2).

При использовании таблетированных образцов значения $T_н$ находят на S-образной кривой как точку изменения знака хода кривой, а также изменения закона хода кривой в пределах

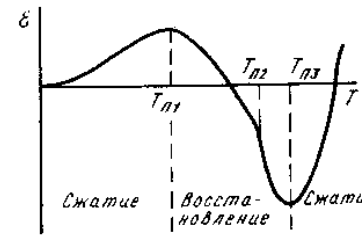


Рис 1.11. Графическая обработка ТМ-кривой

определенного участка: сжатия, восстановления, сжатия. На рис. 1.11 показаны возможные температурные переходы и их графическая обработка.

Согласно второму методу обработки, в котором используют данные дилатометрии, ТМ-кривые усредняют для получения суммарной статистической термомеханической кривой, рассчитывая средние значения деформации ε_i средние квадратические отклонения S, при определенных значениях температуры T_i, а также ошибку $\Delta\varepsilon_i$,. Из суммарной кривой вычитают кривую температурной зависимости линейных размеров при нагревании, найденную в независимом дилатометрическом опыте и имеющую свои рассчитанные оценку дисперсии и ошибку [12]. Тогда ошибки двух методов суммируют по закону:

$$\Delta\varepsilon = \pm\sqrt{\Delta\varepsilon_T^2 + \Delta\varepsilon_л^2}$$

где $\Delta\varepsilon_T$ — ошибка при определенной температуре T_i, при получении средней суммарной термомеханической кривой; $\Delta\varepsilon_Л$ — ошибка при той же температуре при получении кривой зависимости линейных размеров от температуры.

За значение T_n принимают температуру, соответствующую излому ТМ-кривой с указанием соответствующего доверительного интервала (см. 4.4.2).

Поправка на изменение линейного размера ε при нагревании образца повышает точность при обоих методах обработки, когда анализируются измельченные образцы. Однако это значительно усложняет определение $T_н$ и требует дополнительного приборного оснащения. В ряде случаев при работе с измельченными образцами этой поправкой пренебрегают, например, когда на ТМ-кривой имеется резкий переход.

1.3. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

Фотометрические методы — это методы качественного и количественного анализа, основанные на измерении интенсивности пропускания, поглощения или рассеяния инфракрасного, ви-

димого и ультрафиолетового излучения исследуемым веществом. К фотометрическим методам анализа относят атомно-абсорбционный анализ, фотометрию пламени, турбидиметрию, нефелометрию, люминесцентный анализ (флуориметрию), спектроскопию отражения и молекулярно-абсорбционный фотометрический анализ.

1.3.1. Методы молекулярно-абсорбционного фотометрического анализа

В анализе древесины и технических целлюлоз для количественного определения компонентов или примесей, особенно малых количеств веществ, а также качественной характеристики и структурных исследований широко используют различные методы молекулярно-абсорбционного фотометрического анализа. Эти методы основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения в ультрафиолетовой (при длинах волн 200 ... 400 нм), видимой (400...760 нм) и инфракрасной (0,76...25 мкм) областях молекулами определяемого компонента или его соединения с соответствующим реагентом. Вещества, поглощающие видимый свет, окрашены. Наблюдаемый цвет раствора окрашенного вещества является дополнительным к поглощенному. Бесцветные или слабоокрашенные вещества часто можно определить, добавив реагент, который образует с ними интенсивно окрашенное соединение или соединение, поглощающее ультрафиолетовое излучение. Обычно используют реакции синтеза окрашенных соединений, а иногда реакции окисления-восстановления.

Молекулярно-абсорбционный фотометрический анализ включает спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию (колориметрию). В отличие от последней фотоколориметрия и спектрофотометрия являются инструментальными методами, в которых поглощение света измеряют с помощью приборов, снабженных фотоэлементами. Из этих методов в данном учебном пособии рассматриваются фотоколориметрия и спектрофотометрия, применяемые для определения окрашенных веществ и веществ, поглощающих излучение в ультрафиолетовой (УФ) области. В фотоколориметрических и спектрофотометрических методах измеряют поглощение излучения при определенной длине волны как функцию концентрации анализируемого вещества в растворе с последующим расчетом массовой доли компонента древесины, остаточного компонента в технической целлюлозе и др.

При использовании монохроматического излучения в случае разбавленных растворов (концентрация растворенного веще-

ства ≤0,01 моль/дм^3) *оптическая плотность* (поглощательная способность) подчиняется основному закону светопоглощения — объединенному закону Бугера — Ламберта — Бера

$$D=\varepsilon cl$$

где $D = \lg I_0/I$ — оптическая плотность раствора (I_0 — интенсивность падающего потока монохроматического излучения, I — интенсивность потока излучения, прошедшего через слой поглощающего раствора); ε — молярный коэффициент поглощения вещества, дм^3·моль·см$^{-1}$; с — концентрация поглощающего вещества, моль/дм^3; l — толщина поглощающего слоя, см.

Молярный коэффициент поглощения является характеристикой определяемого вещества, тогда как оптическая плотность — характеристикой отдельной пробы раствора.

В случаях, когда концентрацию поглощающего вещества в растворе невозможно выразить в моль/дм^3, вместо молярного коэффициента поглощения используют так называемый *удельный коэффициент* и видоизмененную форму закона Бугера — Ламберта — Бера

$$D = kcl,$$

где k — удельный коэффициент поглощения вещества, дм^3·$\cdot$г$^{-1}$·см$^{-1}$.

Закон Бугера — Ламберта — Бера лежит в основе расчетов в фотометрических анализах. При l = const (обычно l=1 см) оптическая плотность раствора данного вещества прямо пропорциональна его концентрации. Это позволяет определять концентрацию растворов по градуировочным графикам, которые строят по значениям оптической плотности серии эталонных растворов различной концентрации. Также можно рассчитывать искомую концентрацию по молярным или удельным коэффициентам поглощения, установленным с помощью градуировочных графиков. В последнем случае оптическая плотность должна строго подчиняться закону Бугера— Ламберта — Бера. В первом случае допустимо отклонение градуировочного графика от линейной формы. Измерения оптической плотности можно производить при длинах волн, как соответствующих, так и не соответствующий максимумам спектров поглощения.

Спектрофотометрический метод применяют и для определения в растворах концентраций нескольких веществ при совместном присутствии. Оптическая плотность является аддитивным свойством и поэтому для смеси не взаимодействующих между собой компонентов она равна сумме оптических плотностей этих компонентов при одной и той же длине волны

$$D=\Sigma D_i=\Sigma \varepsilon_i c_i l_i$$

Для раствора, содержащего n окрашенных или поглощающих УФ-излучение веществ, проводят n независимых измерений оптической плотности при n различных длинах волн λ_i. Получают систему линейных уравнений, решая которую, находят концентрации содержащихся веществ.

В частном случае двухкомпонентных систем обычно замеряют оптические плотности при двух длинах волн, соответствующих максимумам спектров поглощения каждого из двух компонентов. Тогда получают систему двух уравнений

$$\text{При } \lambda_1 \quad D_1=\varepsilon_1' c' l+\varepsilon_1'' c'' l$$
$$\text{При } \lambda_2 \quad D_2=\varepsilon_2' c' l+\varepsilon_2'' c'' l$$

где ε' и ε" — молярные коэффициенты поглощения соответствующих компонентов; с' и с" — концентрации этих компонентов.

Если e_1', e_1'' e_2', e_2'' известны, D_1 и D_2 измерены в опыте, то из этих двух уравнений можно рассчитать концентрации с' и с".

На принципе аддитивности оптической плотности основано введение поправок на растворитель и контрольное определение, когда при измерении оптической плотности раствора определяемого вещества вычитается оптическая плотность раствора сравнения.

Для измерения оптической плотности растворов в видимой области используют *фотоэлектроколориметры*, а для УФ и видимой области — *спектрофотометры.*

При работе с фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами, как и с любым другим физико-химическим прибором, сначала необходимо ознакомиться с прилагаемой к нему инструкцией и строго соблюдать ее во время работы.

В качестве растворителей следует использовать только такие, которые не поглощают света в данной области (УФ или видимого). Концентрацию рабочих растворов подбирают таким образом, чтобы измеряемое значение оптической плотности находилось в пределах 0,2...0,8. При высоких концентрациях интенсивность прошедшего излучения становится слишком малой и на измеряемую оптическую плотность оказывает влияние рассеянное излучение, что приводит к отклонениям от закона Бугера—Ламберта—Бера. Для получения растворов требуемых малых концентраций используют метод последовательных разведении, причем взвешивание растворов и растворителей дает меньшую ошибку, чем разведение по объему.

При очень низких концентрациях ошибка в показаниях прибора становится слишком большой по сравнению с определяемой величиной.

1.3.2. Построение градуировочных графиков

Градуировочные графики строят, пользуясь эталонными растворами чистых веществ. Для построения графика необходимо приготовить 5...10 растворов с различной концентрацией эталонного вещества с таким расчетом, чтобы это число растворов охватило весь интервал, в пределах которого может изменяться концентрация определяемого вещества.

В мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ с притертыми пробками наливают с помощью пипеток различные объемы эталонного раствора определяемого вещества и соответствующие реагенты согласно методике анализа, затем разбавляют до метки водой, буферным раствором или другим соответствующим растворителем и хорошо перемешивают.

При построении градуировочных графиков необходимо подбирать концентрацию раствора и толщину кюветы таким образом, чтобы крайние значения оптической плотности составляли от 0,05 до 1,5. Измерение оптической плотности ниже 0,05 и выше 1,5 приводит к значительному увеличению ошибки измерения.

Значения оптической плотности полученных разбавленных эталонных растворов измеряют в порядке увеличения их концентрации в фотоэлектроколориметре с соответствующим светофильтром или в спектрофотометре при соответствующей длине волны. В качестве раствора сравнения используют раствор, составляемый в соответствии с методикой анализа, но без определяемого вещества. Реагенты, не поглощающие излучения в данной области спектра, в раствор сравнения можно не добавлять. Измеряют оптические плотности трех параллельных проб всех приготовленных разбавленных эталонных растворов с различной концентрацией определяемого вещества. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график. Для, получения наиболее точного графика следует пользоваться методом наименьших квадратов (см. 4.4.1). По оси абсцисс откладывают концентрацию вещества в растворе в граммах, милли- или микрограммах в 1 $дм^3$ или 1 $см^3$ раствора (в зависимости от условий конкретного анализа), а по оси ординат— значения оптической плотности.

Градуировочный график также можно построить, пользуясь эталонными растворами, приготовленными из различных на-

весок чистого вещества в определенном объеме растворителя. При разбавлении эталонного раствора его определенные порции можно не отмерять пипетками, а отвешивать на аналитических весах.

Градуировочные графики необходимо периодически проверять — при смене реагентов и для нового прибора.

1.3.3. Хромофоры органических соединений и применение методов фотоколориметрии и спектрофотометрии в анализах древесины и целлюлозы

Поглощение видимого и УФ-излучения органическими соединениями обусловлено переходами электронов в молекулах, переводящими их в возбужденное состояние. Практическое значение имеют переходы электронов π-связей $\pi \rightarrow \pi^*$ и n-электронов неподеленных пар гетероатомов $n \rightarrow \pi^*$, так как им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий интервал приборов. Полностью насыщенные соединения не проявляют избирательного поглощения ни в видимой, ни в доступной для измерений части УФ-области. Соединения, содержащие одну двойную связь, поглощают свет в дальней УФ-области при длинах волн менее 200 нм. Сопряженные двойные связи вызывают поглощение при больших длинах волн, причем чем длиннее цепь сопряжения, тем при большей длине волны наблюдается поглощение. При достаточно большой длине цепи сопряжения поглощение переходит в видимую область. Смещению максимума поглощения в сторону более длинных волн способствуют ароматические и гетероциклические фрагменты, а также электронодонорные группы, содержащие у гетероатома неподеленные пары электронов.

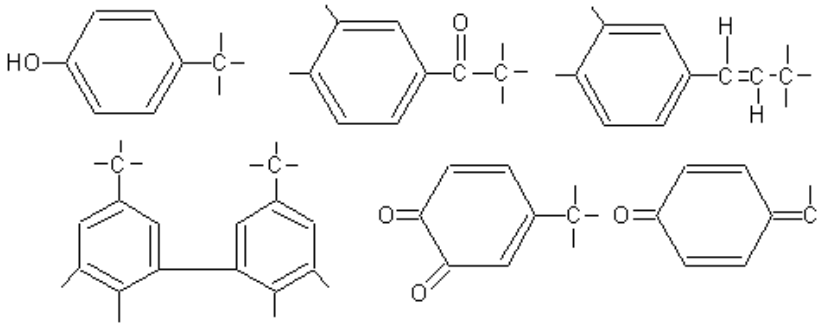
Вся сопряженная система в органическом соединении называется *хромофором*. От строения хромофора зависит длина волны, соответствующая максимуму поглощения в спектре. Введение заместителей вызывает смещение полосы поглощения и изменение его интенсивности. В зависимости от непосредственного окружения хромофора максимум его поглощения может сдвигаться либо в сторону более длинных волн (батохромный сдвиг), либо в сторону менее длинных волн (гипсохромный сдвиг).

Основными типами хромофоров в органических соединениях служат: диеновые и полиеновые системы; карбонильные группы, сопряженные с двойными связями; бензольные кольца, особенно сопряженные с другими хромофорами; хиноны; ароматические гетероциклические системы, в том числе фуран и его производные. Следует заметить, что у бензольных колец, сопряженных

с дополнительными хромофорами, положение максимумов поглощения и их интенсивность колеблются в широких пределах. Вещества, не способные к поглощению, можно определить спектрофотометрически или фотоколориметрически, добавив реагент, образующий с определяемым соединением поглощающий комплекс или хромофорную систему.

Макромолекулы целлюлозы и других полисахаридов не содержат хромофоров и поэтому не поглощают свет ни в видимой, ни в УФ-области. То же самое относится к продуктам их гидролиза, моносахаридам. Однако моносахариды дают многочисленные цветные реакции с различными реагентами (фенолами, ароматическими аминами) с образованием окрашенных продуктов, пригодных для фотоколориметрического или спектрофотометрического определения. Обычно цветная реакция обусловливается образованием из моносахарида фуранового цикла, который и дает окрашивание.

В противоположность углеводам лигнин, имеющий ароматическое строение, поглощает УФ-излучение [11; 24]. В спектре лигнина имеются интенсивный максимум поглощения в области длин волн 203...208 нм, четко выраженное плечо около 230 нм и характерный, но менее интенсивный по сравнению с первым максимум в области 280 нм у лигнинов хвойных древесных пород и при 275...278 нм — у лигнинов лиственных древесных пород. Интенсивность поглощения у лиственных лигнинов ниже, чем у хвойных. Спектр лигнина представляет собой сумму накладывающихся друг на друга полос поглощения различных хромофоров, входящих в макромолекулы лигнина: бензольных колец, содержащих фенольные гидроксильные группы; сопряженных с бензольным кольцом карбонильных групп и двойных связей; дифенильных структур; группировок хинонов и метиленхинонов и др.



Различные химические обработки лигнина, в том числе варочными агентами в процессах получения из древесины техни-

ческих целлюлоз и других волокнистых полуфабрикатов, за исключением действия окислителей и щелочей в жестких условиях, не затрагивают основных хромофорных группировок. Это позволяет использовать УФ-поглощение лигнина для его количественного определения в технических .целлюлозах, в сульфитных и сульфатных варочных растворах в ходе делигнификации, в отработанных щелоках, а также в кислых фильтратах при определении лигнина Класона.

Применяемые в анализе древесины и технических целлюлоз и включенные в данное учебное пособие методы фотометрического анализа условно можно подразделить на следующие группы.

1. *Прямой анализ методом поглощения в У Ф-области*. К этой группе относятся: методы спектрофотометрического определения кислоторастворимого лигнина в фильтратах, получаемых при определении лигнина в древесине и остаточного лигнина в технических целлюлозах гидролизом с концентрированной серной кислотой (см. 2.9.4 и 3.2.5); определение остаточного лигнина в технических целлюлозах спектрофотометрическим методом в кадоксене (см. 3.2.6); определение фурфурола спектрофотометрическим методом при анализе технических целлюлоз на остаточные пентозаны (см. 3.2.9). Спектрофотометрию в УФ-области можно также использовать для количественного определения лигнина, содержащегося в древесине, растворением ее в ацетилбромиде (см. 2.9.3).

2. *Прямой анализ методом светопоглощения в видимой области*. Этот метод в химии древесины и целлюлозы применяется сравнительно редко. К этой группе относится фотометрическое (фотоколориметрическое или спектрофотометрическое) определение таннинов в водных экстрактах, извлеченных из древесины или коры (см. 2.4.2).

3. *Измерение поглощения в видимой области продуктами реакций с определяемым веществом*. Эта группа методов включает: фотоколориметрическое определение фурфурола с орсином при определении пентозанов в древесине и остаточных пентозанов в технических целлюлозах (см. 2.6.2 и 3.2.8); фотоколориметрическое определение моносахаридов при анализе гидролизатов легко- и трудногидролизуемых полисахаридов древесины методом хроматографии на бумаге (см. 2.8.7).

4. *Спектрофотометричеекий анализ многокомпонентных систем* — определение с о-толуидиновым реагентом галактуронана, пентозанов и гексозанов в пектиновых веществах, извлеченных из древесины (см. 2.7.2). Спектрофотометрический анализ многокомпонентных систем можно также использовать для определения лигнина в растворах в присут-

ствии углеводов, измеряя поглощение при двух длинах волн (см. 2.9.3) н для определения остаточных пентозанов в технических целлюлозах по фурфуролу с поправкой на гидроксиметилфурфурол (см. 3.2.9).

5. *Определение функциональных групп в техническнх и окисленных целлюлозах* с применением или получением в ходе анализа органических красителей. К этой группе методов относятся определение восстанавливающих карбонильных групп по реакции их с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия с фотоколориметрическим определением образующегося красителя — формазана (см. 3.3.3) и определение карбоксильных групп фотоколориметрическим измерением связанного основного красителя — метиленового голубого (см. 3.3.6).

Глава 2
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ

2.1. ЦЕЛИ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ И ДРУГОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Химический анализ древесины н другого растительного сырья имеет важное значение для оценки его пригодности в производстве целлюлозы, гидролизных и лесохимических производствах. Основным сырьем в целлюлозно-бумажном производстве в разных странах мира служит древесина различных пород, хвойных и лиственных. В СССР главным образом используют древесину хвойных пород — сосны, ели, пихты и лиственницы. В связи с постепенным истощением ресурсов древесины хвойных пород и более низкими ценами на древесину лиственных пород доля последней в сырьевом балансе целлюлозно-бумажной промышленности все возрастает. Во многих развивающихся странах тропической и субтропической климатических зон для целлюлозного, а также для гидролизных производств все большее значение приобретает недревесное «однолетнее» сырье, такое, как солома культурных злаков, бамбук, багасса сахарного тростника, дикорастущие травянистые растения, тростник различных видов и др.

Разные отрасли производства предъявляют к сырью свои специфические требования. Так, при оценке сырья для производства технической целлюлозы и бумаги важно знать содержание целлюлозы, позволяющее предсказать возможный выход продукции, а также для определения режима делигнификации — содержание лигнина. Определение выхода редуцирующих сахаров позволяет оценить древесину как сырье для гидролизных производств. При этом определение содержания пентозанов и

гексозанов укажет на соотношение сбраживаемых и несбраживаемых сахаров, а также на возможный выход фурфурола. Содержание метоксильных и ацетильных групп характеризует возможные выходы метанола и уксусной кислоты при пиролизе древесины. Установление содержания отдельных групп экстрактивных веществ (таннинов, смол, летучих эфирных масел н др.) имеет важное значение для оценки сырья в канифольно-экстракционном производстве.

2.1.1. Химический состав древесины

Вещество древесины (древесинное вещество) — это вещество клеточных стенок. Биологическое происхождение этого вещества обусловливает его сложный химический состав, который можно представить в виде схемы (рис. 2.1).

Минеральные вещества составляют обычно очень небольшую часть — до 1%. Но в древесине тропических пород, а также в недревесном растительном сырье их содержание может быть значительно выше — до 8%, а иногда и более. При сжигании древесины и прокаливании остатка от сжигания в муфельной печи образуется зола.

Основную массу древесины составляют *органические вещества* (около 99%), которые можно подразделить на структурные компоненты и экстративные вещества. К структурным компонентам относят углеводную н ароматическую части древесины.

Углеводная часть древесины представляет собой комплекс полисахаридов, называемый *холоцеллюлозой*. Полисахариды, входящие в холоцеллюлозу,— это высокомолекулярные соединения (ВМС). Массовая доля холоцеллюлозы обычно равна 70...80%, причем в древесине лиственных пород она выше, чем в древесине хвойных. В состав холоцеллюлозы входят целлюлоза и нецеллюлозные полисахариды — гемицеллюлозы (полиозы).

Целлюлоза — основной компонент древесины, составляющий 40...50%. Это полисахарид, макромолекулы которого построены из звеньев D-глюкозы (ангидро-β-D-глюкопиранозы). Целлюлоза не растворима в органических растворителях, в воде и в растворах щелочей (гидроксидов натрия, калия и др.).

Гемицеллюлозы (полиозы)—это нецеллюлозные полисахариды, которые в отличие от целлюлозы растворимы в щелочах, но не растворимы ни в органических растворителях, ни в воде. Степень полимеризации (СП) гемицеллюлоз значительно меньше (100...200), чем у природной древесной целлюлозы (5000...10000). Из гемицеллюлоз в состав древесины лиственн-

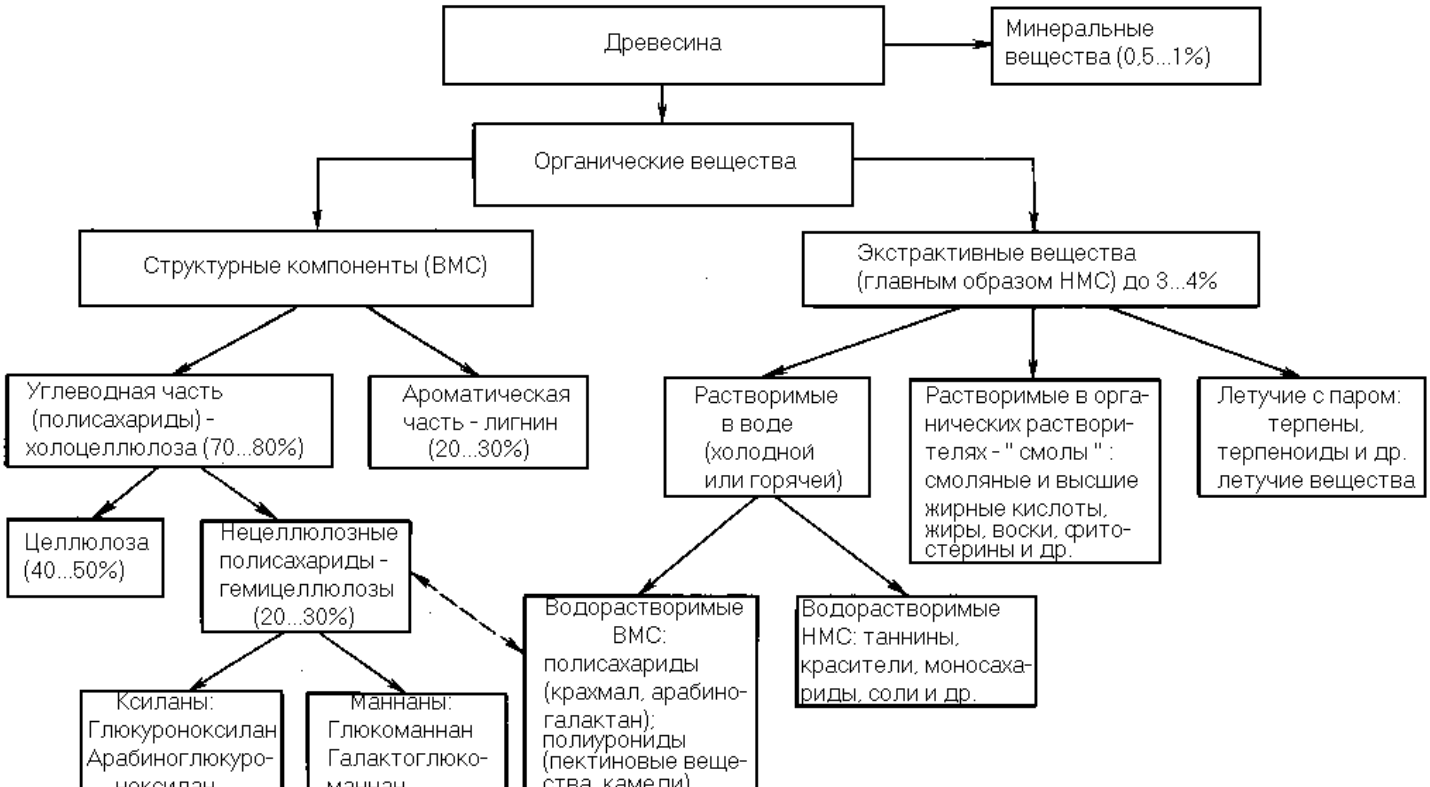


Рис. 2.1. Схема химического состава древесины

ных пород входят главным образом ксиланы (глюкуроноксилан) и в небольшом количестве маннаны (глюкоманнан), а в состав древесины хвойных пород и ксиланы (арабиноглюкуроноксилан), и маннаны (галактоглюкоманнан, фруктоманнаны).

Кроме гемицеллюлоз, в древесине содержатся также некоторые водорастворимые нецеллюлозные полнсахариды (крахмал, арабиногалактан) и полиуроииды, к которым относятся пектиновые вещества (комплекс трех компонентов — пектиновой кислоты, арабинана и галактана), камеди (в основе строения которых лежит полиглюкуроновая кислота) и др. Их рассматривают как водорастворимые экстрактивные вещества.

Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды — это в основном смешанные полисахариды (гетерополисахариды), которые условно в анализе древесины подразделяют на пентозаны и гексозаны. *Пентозаны* — полисахариды, макромолекулы которых состоят в основном из звеньев пентоз. К пентозанам относятся ксиланы и арабинаны. *Гексозаны* — полисахариды, макромолекулы которых состоят в основном из звеньев гексоз. К гексозанам относятся различные маннаны, галактаны (галактан, арабиногалактан) и крахмал.

Древесина хвойных пород содержит меньше гемицеллюлоз, чем древесина лиственных пород умеренной климатической зоны. В древесине хвойных пород содержание пентозанов и гексозанов примерно одинаково, тогда как древесина лиственных пород содержит главным образом пентозаны и сравнительно мало гексозанов. Однако лиственные породы тропической зоны по содержанию и составу гемицеллюлоз часто близки к хвойным породам.

Ароматическая часть древесины, или лигнин, представляет собой смесь ароматических полимеров (ВМС) родственного строения. Доля лигнина в древесине обычно равна 20...30%. При этом больше лигнина содержит древесина хвойных пород и меньше — лиственных, за исключением тропических, которые по содержанию лигнина близки к хвойным породам.

Экстрактивные вещества древесины не входят в состав клеточных стенок (но могут иногда пропитывать их). Они находятся в полостях клеток или в межклеточных каналах (в смоляных ходах в древесине хвойных пород и различных специализированных каналах в древесине тропических лиственных пород). Эти вещества могут экстрагироваться из древесины нейтральными растворителями. Массовая доля экстрактивных веществ в древесных породах умеренной зоны, как правило, невелика (до 3...4%), тогда как некоторые тропические лиственные породы содержат очень много экстрактивных веществ (иногда до 40%).

Состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен, и при обычном анализе древесины определяют лишь их групповой состав. Их подразделяют на три группы: вещества, летучие с паром; вещества, экстрагируемые органическими растворителями; вещества, экстрагируемые водой (холодной или горячей). К экстрактивным веществам относятся преимущественно низкомолекулярные соединения. Исключение составляют вышеупомянутые водорастворимые полисахариды и полиурониды. Подробнее состав экстрактивных веществ будет рассмотрен в соответствующем разделе (см. 2.4).

Три основные части древесины (углеводная, ароматическая и экстрактивные вещества) существенно различаются по свойствам. Эти различия используют в химическом анализе древесины при выделении ее основных компонентов.

Углеводная часть древесины - *гидролизуемая часть*. При полном гидролизе полисахариды превращаются в соответствующие моносахарнды. По скорости гидролитической деструкции в кислой среде полисахариды подразделяют на легко- и трудногидролизуемые. Различная гидролизуемость обусловлена главным образом различиями в надмолекулярной структуре, т. е. в энергии сил межмолекулярного взаимодействия. *Легкогидролизуемые полисахариды* способны гидролизоваться разбавленными минеральными кислотами (2...5%-ной соляной кислотой) при температуре около 100°С. *Трудногидролизуемые полисахариды* гидролизуются концентрированными минеральными кислотами (64...80%-ной серной кислотой) при нормальной температуре (около 20°С) или разбавленными минеральными кислотами при повышенной температуре (160...190°С).

К трудногидролизуемым полисахаридам относятся целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз, называемая *целлюлозанами*. Трудная гидролизуемость целлюлозы объясняется ее кристаллической структурой. Целлюлозаны — это гемицеллюлозы, закристаллизованные совместно с целлюлозой в паракристаллической части ее микрофибрилл. К легкогидролизуемым полисахаридам относятся гемицеллюлозы (как аморфные полисахариды) и небольшая часть целлюлозы (аморфная часть).

Целлюлоза при гидролизе полностью превращается в D-глюкозу

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6$$

При гидролизе пеитозанов в качестве продуктов гидролиза главным образом получаются пентозы (D-ксилоза, L-арабиноза). Условное уравнение гидролиза пентозанов

$$(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_5H_{10}O_5$$

При гидролизе гексозанов в качестве продуктов гидролиза главным образом получаются гексозы (D-манноза, D-глюкоза, D-галактоза, D-фруктоза). Условное уравнение гидролиза гексозанов совпадает с уравнением гидролиза целлюлозы.

В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов находят также гексуроновые кислоты (D-глюкуроновую, 4-О-метил-D-глюкуроновую, D-галактуроновую), которые образуются из звеньев уроновых кислот, входящих в состав ксиланов, а также из пектиновой кислоты и других полиуронидов. В гидролизатах трудногидролизуемых полисахаридов преобладающим моносахаридом является D-глюкоза.

Процессы гидролиза происходят не сразу, а постепенно, с образованием промежуточных продуктов с понижающейся степенью полимеризации, в том числе растворимых полисахаридов, олигосахаридов, дисахаридов.

Лигнин в анализе древесины рассматривается как «негидролизуемая» часть. После экстрагирования подходящими органическими растворителями и полного гидролиза углеводной части древесины лигнин выделяется в виде негидролизуемого остатка. По сравнению с полисахаридами лигнин более легко окисляется. Это свойство используют в анализе для *делигнификации* древесины (удаления лигнина). После экстрагирования органическими растворителями и обработки древесины подходящим окислителем в виде остатка получается холоцеллюлоза.

Кора деревьев по химическому составу резко отличается от соответствующей древесины (ксилемы). Кора содержит больше минеральных, экстрактивных веществ и лигнина и меньше полисахаридов — целлюлозы и гемицеллюлоз. Образцы коры различных пород более различаются по составу, чем образцы древесины. Экстрактивные вещества коры часто более разнообразны. Лигнин коры по химическим свойствам несколько отличается от лигнина древесины. Нецеллюлозные полисахариды коры по сравнению с полисахаридами древесины имеют иной моносахаридный состав. Внутренний слой коры (луб) по химическому составу отличается от наружного слоя. Так, в лубе содержится больше целлюлозы и меньше лигнина.

В коре, в отличие от ксилемы, содержится особое вещество— суберин. Суберин — комплекс гидроксикислот и фенольных кислот, связанных между собой простыми эфирными и сложноэфирными связями с образованием сетчатой полимерной структуры — полиэстолида. В состав этого комплекса входит также

связанный с кислотами глицерин. Суберин содержится в стенках пробковых клеток. Для коры характерно также присутствие так называемых полифенольных кислот, которые в отличие от экстрактивных веществ не растворимы в нейтральных растворителях и могут извлекаться из коры только щелочными растворами, например 1%-ным раствором NaOH при 100°С. Для удаления суберина используют его омыление спиртовыми растворами гидроксидов натрия или калия.

Особенности химического состава коры вызывают определенные трудности при ее анализе и требуют модифицирования методик, разработанных для анализа древесины.

2.1.2. Методы и схемы химического анализа растительного сырья

Для анализа древесины наряду с классическими методами органической химии используют некоторые специальные методы и методики. При этом следует различать методы, используемые в научных исследованиях и в производстве для контроля качества сырья и получаемых из него продуктов. Эти методы различаются по целям анализа, условиям выполнения и требуемой точности. Многие методы анализа древесины стандартизированы. Однако следует подчеркнуть, что при исследовании химического состава малоизученного древесного и другого растительного сырья стандартные методики анализа могут оказаться малопригодными. В таких случаях в методику анализа приходится вносить изменения, опытным путем подбирать оптимальные условия для получения наиболее точных и воспроизводимых результатов.

Определение химического состава древесины связано с большими трудностями из-за сложного строения клеточных стенок и существования прочных связей, в том числе химических, между ее отдельными компонентами. Основные компоненты древесины и другого растительного сырья -— целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы — являются высокомолекулярными соединениями. Это вносит дополнительные трудности в разработку методов анализа и выделения индивидуальных компонентов.

Обычные способы разделения и очистки химических веществ, такие, как селективное растворение, осаждение, кристаллизация, не применяются для разделения компонентов древесины. Их разделение может быть достигнуто лишь после определенных химических реакций, позволяющих перевести один или несколько компонентов в растворимое состояние. Однако эти реакции могут приводить к изменению, иногда существенному, определяемых компонентов и к их частичной потере. Поэтому общая

схема разделения компонентов древесины (рис. 2.2) лишь приближается к схеме химического состава древесины и не обеспечивает абсолютно количественного выделения чистых, не измененных химически индивидуальных компонентов. Иначе говоря, химический анализ древесины в определенной мере условен. Все методы анализа позволяют практически определять не индивидуальные компоненты, а лишь условные фракции. До сих пор еще не найдено совершенных методов, позволяющих выделять компоненты древесины в чистом виде, количественно и в неизмененном состоянии.

Химический анализ древесины можно проводить по-разному. Например, можно определять только главные компоненты — полисахариды, лигнин, экстрактивные и минеральные вещества. Или же можно проводить детальный анализ, включающий установление не только всех основных компонентов древесины, но также и функциональных групп (метоксильных, ацетильных), состава полисахаридов (наличие индивидуальных сахаров и их относительное содержание) и т. п.

При химическом анализе древесины сначала необходимо решить два основных вопроса: *что* определять и *как* определять. Нужно установить, какие компоненты следует определять при проведении анализа с данной конкретной целью, и выбрать порядок и методики анализа. Полезно, конечно, знать весь химический состав древесины. Однако до сих пор еще нет единого мнения о наиболее рациональной схеме такого анализа. Для различного растительного сырья оптимальные схемы могут оказаться различными. Кроме того, полное исследование состава древесины слишком трудоемко и продолжительно. Отсюда и возникает проблема выбора компонентов, определяемых при анализе.

При определении содержания отдельных компонентов используют либо прямые, либо косвенные способы определения.

Прямые способы определения основаны на выделении компонентов древесины в чистом виде, например холоцеллюлозы, целлюлозы, лигнина. Однако при этом приходится прибегать к сравнительно жестким методам химического воздействия, которые вызывают изменения химического состава и молекулярной массы выделяемого компонента в результате побочных химических реакций (гидролитической и окислительной деструкции целлюлозы, реакции конденсации лигнина и т. д.). Кроме того, выделенные вещества, как правило, содержат примеси других компонентов и продуктов их разложения. Следовательно, при прямых способах анализа получают «сырой» (содержащий примеси) продукт. Применяемая методика анализа должна предусматривать установление точного состава этого продукта и

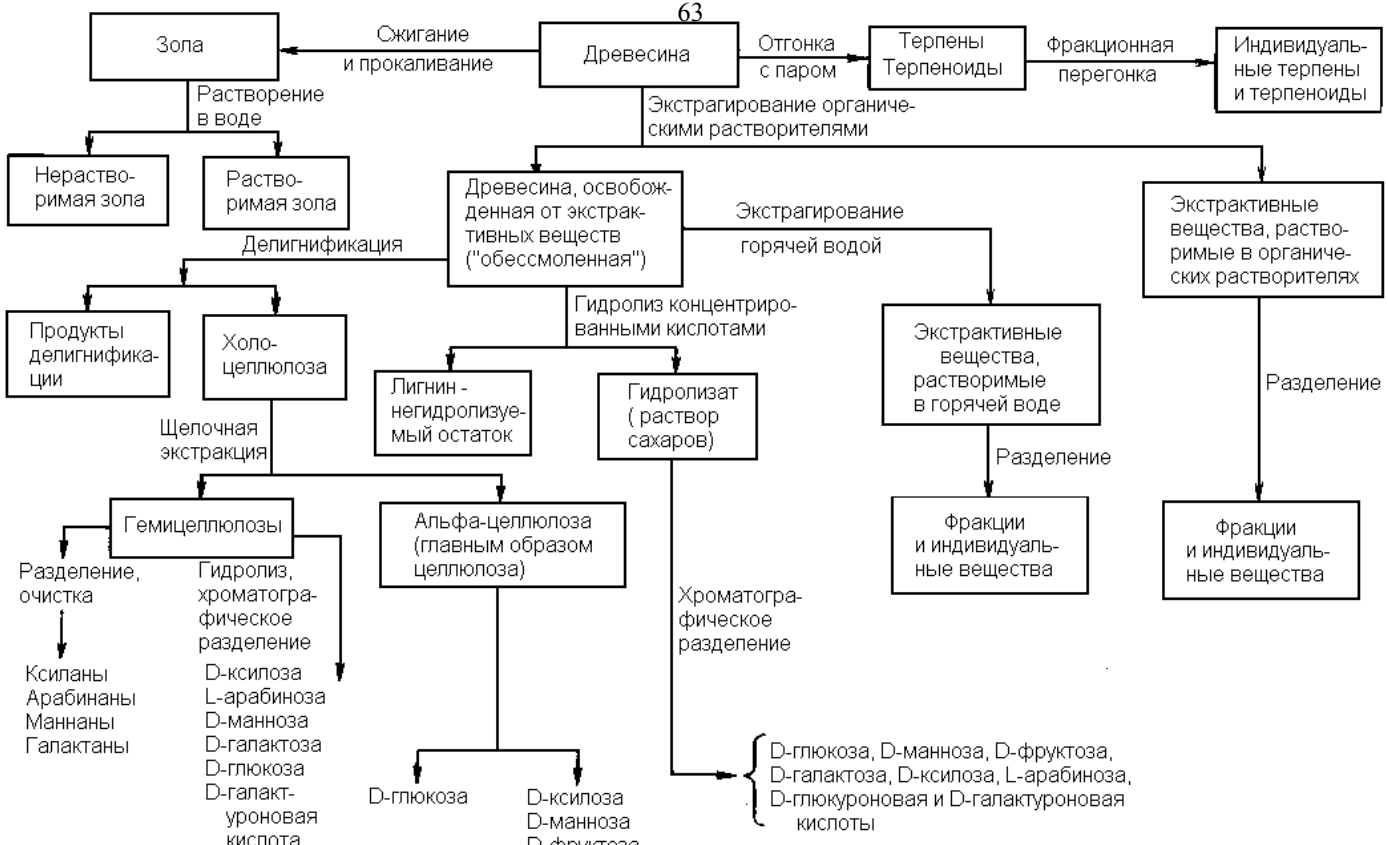


Рис. 2.2. Схема разделения компонентов древесины

внесение соответствующих поправок.Например, при определении содержания целлюлозы необходимо вносить поправки на содержание остаточных пентозанов и лигнина.

Косвенные способы анализа можно подразделить на две группы: способы, основанные на расчете компонента по разности (например, определение содержания целлюлозы по холоцеллюлозе вычитанием из содержания последней нецеллюлозных полисахаридов); способы, основанные на использовании характерных реакций с количественным определением получаемых производных (например, определение содержания пентозанов превращением их в фурфурол). В косвенных способах существуют свои источники ошибок. При вычислении приходится применять эмпирические расчетные формулы и коэффициенты пересчета, различные поправочные коэффициенты.

Критерием правильности результатов химического анализа древесины служит суммирование данных анализа. Исходная предпосылка гласит: исследуемый материал в целом представляет собой сумму всех отдельных компонентов. Если все компоненты древесины определены точно, а также при анализе не было их потерь, наложения компонентов друг на друга (в виде примесей), неучтенных компонентов из-за условности и неточностей всех методик анализа, то сумма всех компонентов должна быть близка к 100%. В практике сумма, равная точно 100%, может получиться лишь случайно. Суммирование обычно дает значения в интервале 95...102%.

Различными исследователями предлагались схемы *суммарного анализа*, позволяющие определять содержание отдельных фракций древесины, которые в сумме должны составлять 100%. Однако они не отражают действительного содержания отдельных компонентов и, следовательно, являются условными.

В настоящее время рекомендуются три основные схемы суммарного анализа [24].

А	Б	В
Экстрактивные вещества	Экстрактивные вещества	Экстрактивные вещества
Холоцеллюлоза	Лигнин	Лигнин
Лигнин	Альфа-целлюлоза	Глюкан (включая целлюлозу)
(Зола)	Гемицеллюлозы	Маннан
	Ацетильные группы	Галактан
	(Зола)	Ксилан
		Арабинан
		Уроновый ангидрид
		Ацетильные группы
		(Зола)

Более точные результаты получаются в случае, если после определения экстрактивных веществ все последующие анализы проводят на «обессмоленном» материале. Если же определение экстрактивных веществ и других компонентов проводят на параллельных пробах, то могут возникнуть ошибки. Золу в результаты суммирования включают лишь для образцов с высоким содержанием минеральных веществ. Наиболее полное суммирование достигается по схеме В. Ошибки могут возникнуть из-за неточности методов определения отдельных сахаров и их потерь в условиях гидролиза.

В указанные выше схемы суммирования не включена целлюлоза, поскольку, выделенная любым методом, она всегда содержит примеси нецеллюлозных полисахаридов и лигнина и в то же время часть самой целлюлозы теряется. «Истинную» целлюлозу можно найти вычитанием из холоцеллюлозы, маннана, галактана, ксилана, арабинана, а также той части глюкана, которая соответствует его количеству в глюкоманнанах.

Следует заметить, что выполнение анализов по суммарным схемам иногда оказывается трудоемким. Поэтому в практике содержание отдельных компонентов древесины часто предпочитают находить без соблюдения какой-либо конкретной схемы, но для получения сравнимых данных следует строго придерживаться прописей методик (со ссылкой на них при публикации данных), учитывая необходимую последовательность операций (например, применение предварительного экстрагирования органическими растворителями при определении содержания лигнина). Суммирование данных анализа при этом полезно для контроля работы.

При анализе коры методики анализа приходится модифицировать. Например, перед определением лигнина необходима предварительная обработка коры разбавленным водным раствором щелочи. В противном случае полифенольные кислоты с концентрированной серной кислотой, применяемой для выделения лигнина, также дадут нерастворимый остаток, который в отличие от лигнина содержит очень мало метоксильных групп. Для удаления суберина применяют обработку спиртовой щелочью. Однако щелочная обработка приводит к частичной потере лигнина, поэтому результаты определения лигнина в коре всегда будут менее четкими, чем при анализе древесины. Подобные предварительные щелочные обработки рекомендуют и при определении целлюлозы в коре. Равноценные при анализе древесины методики при анализе коры иногда дают различающиеся результаты. Так, при выделении холоцеллюлозы из коры более точные данные получаются при использовании не хлорного

метода, а хлоритного, а при определении целлюлозы — азотно-

спиртового метода, и в том и другом случае после предвари-
тельной щелочной обработки. Применяя для удаления суберина предварительное омыление спиртовой щелочью, можно одновременно найти его массовую долю в коре разложением минеральной кислотой образующегося суберинового мыла с последующим гравиметрическим определением смеси гидроксикислот [28].

2.1.3. Подготовка древесного сырья для анализа

Образцы древесины должны быть представительными, т. е. характеризовать весь исследуемый материал. К сожалению, единая стандартная методика отбора образцов, пригодная для любого случая, отсутствует.

При оценке лесонасаждения как сырьевой базы рекомендуется отбирать достаточное количество представительных *модельных деревьев* (до 10 для каждой пробном площади). При отборе для уменьшения объема выборки следует сочетать принципы случайной (при отборе площадей) и типичной (при отборе модельных деревьев) выборок.

Из каждого дерева выпиливают образцы в виде *отрубков* длиной 1 м из разных частей ствола: на высоте (по нижнему срезу) 0,1, 0,3 и 0,6 от общей высоты дерева. Отрубки распиливают на диски (шайбы) толщиной (30±10) мм, которые окоряют (отделяют кору). Выпиливают три диска: один посередине отрубка и два на расстоянии 15 см от торцов. Методика должна обеспечивать отбор образцов нормальной древесины, не содержащей пороков (креневой древесины, сучков, скоплений смолы, гнилой древесины).

При отборе пробы древесины из сырья, поступающего на конкретное предприятие по химической переработке древесины, применяют выборочный метод. Из различных мест партии балансовой древесины отбирают несколько бревен (руководствуясь указаниями стандартов или технических условий). Каждое бревно распиливают на три равные части, две крайние отбрасывают, а из средней части выпиливают три диска (шайбы), два с краев и один из середины, толщиной 15 мм. Все диски из одной партии сырья объединяют и получают *среднюю пробу*.

Из технологических щепы и опилок также отбирают средние пробы, которые составляют из десяти индивидуальных проб (не менее 10 кг каждая), отобранных из различных мест партии щепы или опилок.

Отобранные образцы древесины в виде дисков или щепы из-
мельчают до *опилок*. Измельчение древесины необходимо

для обеспечения полноты проникновения реагентов и протекания
реакций при анализе. Для получения опилок используют различные способы. Можно получать опилки с помощью электрической пилы. Лучше для изготовления опилок применять специальные мельницы.

Образцы древесины в виде дисков сначала превращают в «спички», которые после подсушивания на воздухе (до 8... 10%-ной влажности) измельчают в мельнице. Из первичной пробы древесины в виде опилок отбирают *лабораторную пробу* (не более 0,5 кг). С этой целью производят сокращение пробы методом квартования.

Полученную лабораторную пробу опилок сортируют на *cumax*. Чтобы не получать больших количеств очень мелких частиц, опилки просеивают через сита после каждого пропуска через мельницу. Сначала древесину можно измельчить в крупные опилки, которые пропускают через мельницу еще два-три раза для получения более мелких опилок. Отбираемая для анализа фракция опилок должна составлять не менее 90...95% массы первоначального образца во избежание отбрасывания трудноразмалываемых частей древесины (например, поздней и ядровой древесины). Однородные по размеру опилки объединяют и тщательно перемешивают.

Среди химиков нет единого мнения относительно оптимального размера частиц древесины для анализа. В большинстве случаев используют фракцию опилок размерами 0,5...0,25 мм (опилки, прошедшие через сито с отверстиями 0,5 мм и оставшиеся на сите с диаметром отверстий 0,25 мм). Мелкую фракцию отбрасывают, так как она может забивать тонкопористые стеклянные фильтры и проходить через грубые фильтры. Иногда для всех анализов, кроме определения целлюлозы, используют опилки, прошедшие через сито с диаметром отверстий 0,5 мм (или 0,4 мм) без отделения мелкой фракции, а при определении целлюлозы мелкую фракцию отделяют и отбрасывают. Отбрасывание мелкой фракции не рекомендуется при анализе древесины, богатой экстрактивными веществами. В противном случае могут быть получены заниженные данные при их определении.

Отсортированные опилки, для уравнивания влажности и доведения ее до равновесного состояния с относительной влажностью воздуха в лаборатории, выдерживают некоторое время на воздухе (24...28 ч). После этого опилки тщательно перемешивают и хранят в стеклянных банках с притертыми пробками. В дальнейшем с этими опилками проводят все анализы с определением влажности в отдельных пробах.

Другие виды растительного сырья подготавливают аналогичным образом. В отдельных случаях, когда растительные

ткани недостаточно твердые, сырье приходится резать вручную
ножницами и после этого сортировать через сита.

При подготовке образцов коры к анализу необходимо тщательно удалить посторонние примеси (почвы, песка, мха и т. п.) из трещин наружного слоя и отделить от внутреннего слоя остатки ксилемы и камбия. После подсушивания на воздухе кору измельчают в мельнице для получения частиц нужного размера и просеивают на ситах. Для химического анализа используют фракцию с размером частиц 1…0,25 мм. При определении таннинов можно использовать частицы 3...0,25 мм.

Анализу подвергают либо кору в целом, либо внутренний и наружный ее слои в отдельности. Разделение внутреннего и наружного слоев осуществляют вручную, по возможности сразу же после отделения коры от древесины. Разделение слоев можно облегчить замачиванием коры в холодной воде. В отдельных случаях (у некоторых древесных пород) измельченную кору можно разделить на три более или менее однородные по структуре фракции — пробку, волокна и порошок — чередованием размола и сортирования на ситах. Более четкое разделение частиц пробки и волокон достигается при перемешиваний измельченной коры в воде: частицы пробки всплывают, а волокна оседают.

При химическом анализе возможны два подхода к отбору лабораторной пробы. Первый подход, описанный выше, связан с усреднением массы измельченных дисков всей партии сырья и проведением на лабораторной пробе параллельных определений (не менее двух). Второй подход заключается в анализе лабораторных проб отдельно по каждому модельному дереву с последующей статистической обработкой результатов анализа (см. 4.2).

2.1.4. Общие указания к проведению химического анализа древесины

Приведенные в данном разделе рекомендации относятся к анализу древесины и другого растительного сырья, а также к анализам технических целлюлоз (см. главу 3) и других волокнистых полуфабрикатов целлюлозно-бумажного производства.

При химическом анализе древесины используют только воздушно-сухие опилки, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха. Подвергать анализу высушенные в сушиль-

ном шкафу образцы не рекомендуется, так как в результате
высушивания в древесине могут происходить химические прев-

ращения, изменяться проницаемость для реагентов. Кроме того, при взвешивании навесок сухих образцов быстро поглощается влага и точное определение массы навески становится затруднительным. Для получения сравнимых данных массовую долю любого компонента в процентах рассчитывают по отношению к абсолютно сухой древесине. С этой целью в отдельных пробах определяют влажность.

Во всех анализах для взвешивания навесок древесины (в виде опилок), а также выделенных из древесины компонентов или их производных при гравиметрических (весовых) анализах пользуются аналитическими весами. Взвешивание проводят с точностью до 0,0002 г. Взвешивание навесок осуществляют в стеклянных или алюминиевых бюксах (стаканчиках для взвешивания).

Сушку (высушивание) древесины в бюксах, выделенных при прямых способах определения компонентов или их производных на .фильтрах до постоянной массы осуществляют в электрических сушильных шкафах с терморегулятором при температуре 100...105°С или в вакуумных сушильных шкафах при более низкой температуре. Бюксы или стеклянные фильтры предварительно должны быть высушены до постоянной массы.

Влажные образцы не следует помещать в шкаф с частично высушенными образцами. Рекомендуется сначала влажные образцы подсушить на воздухе, а затем уже сушить в сушильном шкафу. При сушке воздушно-сухих веществ сначала проводят сушку в сушильном шкафу «для влажных веществ» в течение 1 ч, затем высушиваемое вещество (опилки в бюксе или компоненты древесины на фильтрах) переносят в сушильный шкаф «для сухих веществ» и продолжают сушку в течение 2 ч, после чего охлаждают бюкс с опилками или фильтр с веществом в эксикаторе (в течение 20...30 мин) и взвешивают. Далее сушку продолжают в сушильном шкафу для сухих веществ по 1 ч до достижения постоянной массы. При сушке не воздушно-сухих, а влажных веществ первоначальная сушка в сушильном шкафу для влажных веществ должна продолжаться в течение 2...3 ч.

Во избежание возможных ошибок из-за поглощения влаги гигроскопическими высушенными веществами стеклянные пористые фильтры (или бумажные фильтры) с компонентами древесины для охлаждения в эксикаторе и последующего взвешивания можно помещать в закрытый бюкс (стандарты ANSI/ASTM и TAPPI).

Постоянной массой в анализе древесины условно

считают такое значение массы, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,0009 г. При этом следует сравнивать

два последовательных значения, полученных в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо произвести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием. При увеличении массы при сушке в результате окисления кислородом воздуха за постоянную массу принимают последнее наименьшее значение.

Массовую долю определяемого компонента в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают с точностью до 0,01%. Результаты параллельных определений усредняют с точностью до 0,1%- В методике анализов указывают требуемую сходимость как допустимые расхождения результатов параллельных определений. Если расхождение превышает допустимое значение, анализ повторяют.

В анализе древесины при использовании как прямых, так и косвенных способов важное значение имеет *фильтрование* — вспомогательная операция перед дальнейшей обработкой осадка или фильтрата. Оборудование для простого фильтрования очень несложно и состоит из стеклянной конусообразной воронки (широкой или узкой), фильтра и приемника фильтрата. В качестве фильтрующего материала используют фильтровальную бумагу. Фильтровать можно через гладкие конусообразные фильтры или же для ускорения фильтрования — через складчатые фильтры. Размер воронки зависит от объема фильтруемой смеси. Для быстрого фильтрования удобны большие воронки и фильтры, но при этом увеличиваются потери вещества. Размер фильтра должен соответствовать размеру воронки; края фильтра должны находиться чуть ниже краев воронки и ни в коем случае не выступать за ее края. В процессе фильтрования рекомендуется -непрерывным доливанием поддерживать примерно постоянный уровень жидкости на фильтре для увеличения гидростатического давления.

Сорт фильтровальной бумаги выбирается в зависимости от цели работы. Чем плотнее бумага, тем более тонкие суспензии можно через нее фильтровать, но процесс фильтрования замедляется. Фильтровальная бумага должна быть механически прочной и устойчивой к действию кислот и щелочей. Такими качествами обладают беззольные фильтры. Наименее плотную быстрофильтрующую бумагу («красная лента») используют для фильтрования аморфных осадков, состоящих из крупных частиц, среднефильтрующую бумагу («белая лента») — в большинстве случаев и медленно фильтрующую («синяя лента»)—для тонкодисперсных осадков. В отдельных случаях , например при ана-

лизе жиров и восков, применяют обезжиренную бумагу («жел-

тая лента»). Особая высококачественная бумага служит для
бумажной хроматографии.

Ускорить фильтрование можно повышением или понижением давления (отсасыванием). Аппаратура для фильтрования при пониженном давлении состоит из устройства для фильтрования и приемника, приспособленного для пониженного давления (вакуума). В качестве приемников фильтрата обычно применяют специальные толстостенные колбы с тубусом для фильтрования в вакууме (отсосные колбы, или колбы Бунзена), а в качестве устройства для фильтрования — воронку Бюхнера (фарфоровую воронку с дырчатой перегородкой). На перегородку помещают круглый бумажный фильтр. Иногда используют полотняный фильтр. Диаметр фильтра должен быть немного меньше диаметра перегородки. Бумага должна быть достаточно прочной. При необходимости можно положить друг на друга два фильтра. Чтобы фильтр плотно прилегал к воронке, его смачивают водой и прижимают к перегородке.

Для фильтрования небольших количеств осадков, например выделенных компонентов древесины (с последующей их сушкой до постоянной массы), вместо воронок Бюхнера используют стеклянные пористые фильтры двух типов — воронки фильтрующие пористые и тигли фильтрующие, с пористыми пластинками различной пористости. По пористости их разделяют на 10 классов [17]. В анализе древесины, другого растительного сырья и волокнистых полуфабрикатов ЦБП обычно используют стеклянные фильтры классов ПОР 100 и 160 (соответственно с размерами пор 40...100 и 100...160 мкм). В отдельных случаях пользуются более плотными фильтрами класса ПОР 40 (с размерами пор 16...40 мкм). Если в методике анализа класс пористости не указан, фильтр подбирают опытным путем.

При фильтровании наиболее тонкодисперсных и гелеобразных осадков прибегают к вспомогательным фильтровальным материалам. Например, при фильтровании тонкодисперсного лигнина используют «нафталиновую подушку» (см. с. 162).

2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина и выделенные из нее компоненты гигроскопичны и в воздушно-сухом состоянии содержат определенное количество гигроскопической воды в равновесии с влажностью воздуха. В анализе древесины определяют влажность (относительную влажность) образца в отдельных параллельных пробах (не менее двух) и рассчитывают по ней *коэффициент*

сухости $K_{сух}$, показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно сухого материала. От правильного

определения влажности зависит точность всех химических анализов.

Для определения влажности древесины используют различные методы: высушивание в различных условиях, отгонку воды с неполярными растворителями, титрование воды реактивом Фишера [16] и др.

2.2.1. Определение влажности высушиванием

Этот метод наиболее простой, хорошо воспроизводимый и достаточно точный для большинства случаев, однако в известной степени условный. При высушивании могут удаляться летучие вещества, что приводит к завышению значения влажности. Сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, в результате чего увеличивается ее масса вследствие присоединения кислорода.

Анализ обычно проводят высушиванием навески древесины (около I г или более) в бюксе (стеклянном или алюминиевом) до постоянной массы при температуре 100...105°С. При температуре ниже 100°С удаление воды может быть неполным, а при температуре выше 105°С может наблюдаться деградация компонентов древесины, приводящая к потере массы.

Методика анализа. Чистый пустой бюкс (вместе с крышкой в открытом виде) высушивают в сушильном шкафу при (103± ±2)°С до постоянной массы. В бюкс помещают навеску опилок массой около 1 г и сушат с навеской в течение 3 ч (см. с. 69). Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.

Относительную влажность древесины, %, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100$$

где m — масса пустого бюкса, г; m_1 — масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 — масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

Коэффициент сухости древесины вычисляют по формуле

$$K_{сух} = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}$$

Во всех последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение взятой воздушно-сухой навески умножают на $K_{сух}$.

2.2.2. Определение влажности отгонкой воды с неполярным растворителем

Метод основан на отгонке воды в виде азеотропной смеси с несмешивающимся с водой органическим неполярным растворителем. В качестве растворителя чаще всего используют толуол или ксилол. Предпочтительнее применять толуол из-за низкой точки кипения (110°С) по сравнению с ксилолом (139°С), так как при более высокой температуре может наблюдаться разложение полисахаридов с выделением воды. Количество отогнанной воды определяют либо измерением ее объема (в градуированном приемнике), либо взвешиванием (после слива из приемника) [16].

Этот метод особенно пригоден для определения влажности древесины с высоким содержанием летучих компонентов. Ошибку в результаты анализа вносят летучие вещества, растворимые в воде. Для получения достаточно точных данных необходимо применять большие навески.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

2.3.1. Минеральные вещества древесины

Массовая доля минеральных веществ в древесине низкая (для пород умеренной климатической зоны 0,1...1,0%, а для пород субтропической и тропической зон может достигать 5...8%). Минеральные вещества при сжигании древесины образуют золу. Количество золы характеризует содержание минеральных веществ в древесине, но точно не равно ему. При сжигании и последующем прокаливании золы многие минеральные вещества переходят в оксиды или карбонаты, а также возможны потери золы, обусловливаемые летучестью некоторых хлоридов и солей аммония. Состав золы определяют химическим анализом (с использованием гравиметрических, титриметрических, фотоколориметрических и комплексонометрических методов), а также методами спектроскопии пламени, эмиссионной спектроскопии, атомной абсорбционной спектроскопии, нейтронного активационного анализа и др.

2.3.2. Определение зольности методом сжигания

Методы определения содержания золы основаны на сжигании древесины в фарфоровом (или платиновом) тигле с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи. Для определения зольности можно использовать высушенные при определении влажности опилки. Температура озоления влияет на получаемый результат, тем не менее встречаются различные рекомендации.

В соответствии с большинством методик прокаливание проводят при температуре 550...600°С (575±25°С), что примерно соответствует температуре слабого красного каления муфельной печи. Для получения точных результатов температуру следует строго контролировать.

Иногда при анализе древесины определяют так называемую *нелетучую золу* при температуре (800±20)°С для характеристики зольности и *общую золу* при температуре (425± ±10)°С. Эту золу используют для определения состава золы.

Тигель с золой перед взвешиванием рекомендуется охлаждать всегда до одной и той же температуры. Для контроля температуры в эксикатор помещают маленький термометр.

Методика анализа. Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в муфельной печи при стандартной температуре (575±25)°С или другой заданной температуре до постоянной массы. В тигель помещают навеску опилок массой 2...3 г. Опилки должны занимать не более половины объема тигля. Осторожно озоляют пробу древесины на электрической плитке (в вытяжном шкафу) или на краю муфельной печи. Если тигель не вмещает всю навеску, то ее вносят по частям, осторожно добавляя новую порцию после окончания озоления предыдущей. При озолении нельзя допускать воспламенения древесины во избежание потерь золы. Затем тигель с золой прокаливают в муфельной печи при заданной температуре в течение 3...4 ч (до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных частичек). Если зола при этом имеет темный цвет, ее осторожно смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора H_2O_2, выпаривают жидкость (помещая тигель на плитку) и вновь прокаливают около 1 ч. Тигель извлекают из муфельной печи щипцами, закрывают крышкой и дают немного остыть, поместив на несгораемую подставку (1...2 мин), после чего переносят в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе (30...40 мин) тигель с золой взвешивают и продолжают прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница

двух взвешиваний не более 0,0002 г).

Массовую долю золы, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100;$$

где m_1 — масса тигля с золой, г; m — масса пустого тигля, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,05%.

Примечания.

1. В соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1102 определение влажности проводят непосредственно перед определением зольности, используя вместо бюкса тигель для озоления (с крышкой) вместимостью не менее 30 $см^3$.

2. Более воспроизводимые, но и несколько более высокие значения массовой доли золы можно получить методом определения так называемой *сульфатной золы*. С этой целью все неорганические соединения переводят в нелетучие сульфаты добавлением серной кислоты (1...2 капли 50%-ной H_2SO_4) в начале процесса озоления. Затем температуру повышают и заканчивают озоление при 700...800°С.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен. К веществам, летучим с паром, относятся *летучие* (эфирные) масла, в состав которых входят терпены, их производные (терпеноиды), летучие кислоты, сложные и простые эфиры и т. д.

Вещества, экстрагируемые из древесины органическими растворителями, условно называют *смолами*. В анализе технических целлюлоз эту группу веществ обозначают как *смолы и жиры*. Эти вещества подразделяют на омыляемые соединения, к которым относят смоляные и высшие жирные (насыщенные и ненасыщенные) кислоты, жиры, воски, и неомыляемые вещества — фитостерины и др. Состав смол хвойных и лиственных пород различен. В смоле лиственных пород смоляные кислоты отсутствуют.

Вещества, растворимые в воде, весьма разнообразны. К ним относятся фенольные соединения (таннины, красители и др.), моносахариды, некоторые полисахариды, полиурониды, белки, алкалоиды, циклические спирты, растворимые соли и др.

Поскольку состав экстрактивных веществ очень разнообразен, особенно у деревьев тропических пород, и количественное

выделение отдельных компонентов связано с большими трудно-

стями, в анализе древесины чаще всего определяют вышеуказанные группы веществ. При специальных исследованиях группы веществ разделяют на фракции, а затем выделяют или определяют отдельные компоненты, используя химические методы и хроматографические (хроматографию на бумаге, тонкослойную, колоночную, ионообменную, газожидкостную, газовую с последующей масс-спектроскопией и др.) [5, 24, 25, 30].

2.4.1. Экстрагирование органическими растворителями

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, используют или один определенный растворитель, или последовательно ряд растворителей, или смеси растворителей. В зависимости от применяемых растворителей и условий количество и состав извлекаемых веществ будут различными. Применяя последовательное экстрагирование (экстракцию) различными растворителями, экстрактивные вещества можно разделить на фракции. Однако полностью извлечь эти вещества не всегда удается.

По растворяющей способности наиболее часто применяемые органические растворители можно расположить в следующий ряд: петролейный эфир < диэтиловый эфир < толуол < дихлорметан, дихлорэтан < ацетон < этанол.

Ни один из растворителей в отдельности экстрактивные вещества полностью не извлекает.

Этиловый (диэтиловый) эфир довольно широко применяют для экстрагирования. Он хорошо растворяет смоляные и жирные кислоты, жиры, воски, фитостерины. Растворимость в эфире водорастворимых веществ навелика (некоторые красители). Следует подчеркнуть, что для экстрагирования необходимо применять безводный эфир, не содержащий пероксидов. Наличие пероксидов может привести к взрыву (обычно при сушке колб со смолой).

Петролейный эфир обладает меньшей проникающей способностью по отношению к древесине и меньшей растворяющей способностью, особенно для омыляемых веществ — жиров и восков.

Толуол хорошо растворяет смолы и жиры, но плохо проникает в древесину, так как он нерастворим в воде. Поэтому его применяют в виде смеси с этанолом.

Смеси растворителей более эффективны, чем индивидуальные растворители. До недавнего времени наилучшим растворителем считали спиртобензольную смесь (этанол—бензол 1:1 или 1:2). В настоящее время бензол из-за очень высокой токсично-

сти запрещено употреблять в лабораториях и вместо спирто-

бензольной смеси рекомендуют использовать *спиртотолуольную смесь* (1:2). Эта смесь удаляет все смолы, даже устойчивые, но не удаляет некоторые жиры, растворимые, однако, в этиловом эфире. По сравнению с этиловым эфиром смесь удаляет больше фенольных соединений (в том числе некоторые таннины и красители) и окисленных соединений. Однако растворимость таннинов в смеси несколько меньше, чем в этаноле.

По составу извлекаемых веществ к спиртотолуольной смеси близок *ацетон*, но смесь лучше удаляет смоляные кислоты, а ацетон — жирные кислоты и неомыляемые вещества.

Этанол обладает высокой растворяющей способностью по отношению к экстрактивным веществам, но при этом удаляет некоторую часть лигнина. Поэтому как индивидуальный растворитель его применяют сравнительно редко.

Предложено несколько схем удаления экстрактивных веществ с использованием последовательных рядов растворителей. Перед применением какой-либо последовательности растворителей можно удалить перегонкой с паром летучие вещества. Эту операцию следует провести как можно быстрее после отбора пробы древесины, не подвергая ее длительному воздействию воздуха. Без предварительной перегонки с паром летучие вещества будут растворяться в органических растворителях при экстрагировании.

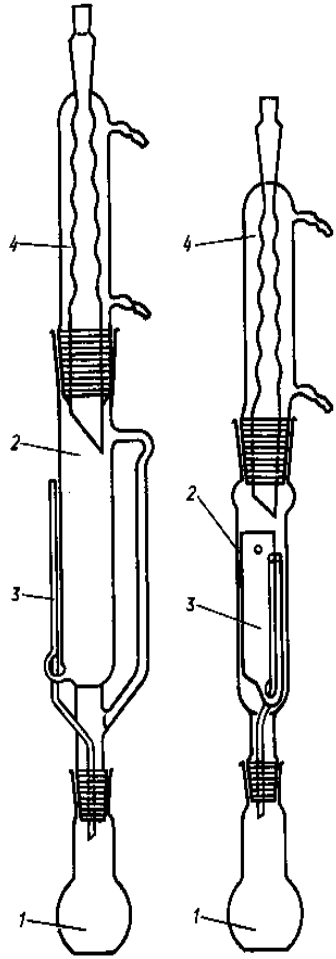
Тропические древесные породы часто содержат большие количества экстрактивных веществ разнообразного состава. Поэтому при анализе древесины тропических пород могут возникать трудности. Для древесных пород с небольшим содержанием жиров можно использовать спиртотолуольную смесь (1:1) или применять последовательное экстрагирование этиловым эфиром, этанолом и ацетоном. Ограничиваться одним эфиром не следует. Для древесных пород с высоким содержанием жиров следует использовать экстрагирование спиртотолуольной смесью (1:1) с последующей кратковременной обработкой эфиром. Необходимую продолжительность экстрагирования лучше всего установить на опыте. С этой целью проводят несколько операций экстрагирования с увеличением его продолжительности до получения постоянных значений количеств экстрагируемых веществ.

На результаты определения экстрактивных веществ влияет предварительное выдерживание древесины на воздухе. Во время хранения может происходить гидролиз эфиров жирных кислот и окисление ненасыщенных жирных кислот. Это приводит к снижению доли веществ, растворимых в неполярных растворителях, например в этиловом эфире, и к увеличению доли веществ,

растворимых в спиртотолуольной смеси.

Рис. 2.3. Аппарат Сокслета

Рис. 2.4. Экстракционный аппарат ускоренного действия



При определении веществ, растворимых в органических растворителях, для экстрагирования используют специальные стеклянные аппараты — аппараты Сокслета и ускоренного действия, которые позволяют работать со сравнительно небольшими количествами растворителя. *Аппарат Сокслета* (рис. 2.3) состоит из колбы для растворителя 1 вместимостью 250 см^3, насадки для экстрагирования (насадки Сокслета) 2 вместимостью 100 см^3 с сифонной трубкой 3 и обратного холодильника 4. Все части аппарата соединены шлифами. Высокая эффективность экстрагирования обеспечивается многократным чередованием сливов растворителя через сифон и наполнений насадки для экстрагирования свежим растворителем. Материал, подвергаемый обработке растворителем, в измельченном виде (опилки) помещают в гильзы из фильтровальной бумаги. При использовании экстракторов большой вместимости для получения «обессмоленной» древесины (см. ниже) можно помещать опилки в полотняные мешочки. При определении смол и жиров в технической целлюлозе (см. 3.2.2) анализируемый материал помещают непосредственно в насадку, прикрыв рыхлой пробкой из стеклянной ваты отверстие для растворителя.

Аппарат ускоренного действия (рис. 2.4) состоит из колбы 1, насадки для экстрагирования 2 с вставным стеклянным вкладышем 3 вместимостью 25 или 50 см^3 и обратного холодильника 4. Вкладыш снабжен сифонной трубкой. Все части аппарата соединены шлифами. Ускорение экстрагирования

достигается нагреванием вкладыша парами растворителя.

Аппарат для экстрагирования в зависимости от температуры кипения растворителя нагревают или на водяной бане с регулируемой температурой или на песчаной бане. Горючие растворители можно нагревать только на водяной бане. Вода в холодильник подается со скоростью, обеспечивающей полную конденсацию паров растворителя. Пары растворителя поднимаются в аппарате Сокслета по трубке насадки, а в аппарате ускоренного действия непосредственно по насадке, конденсируются в обратном холодильнике, и растворитель стекает на опилки. По достижении верхнего уровня сифонной трубки растворитель стекает в колбу.

Количественное определение растворимых веществ можно осуществить двумя способами: взвешиванием сухого экстракта после отгонки растворителя и по уменьшению массы древесины после экстрагирования. Второй способ является менее точным из-за удерживания древесиной остатков растворителя, но он позволяет учесть летучие экстрактивные вещества, теряющиеся при отгонке растворителя. Для освобождения древесины после экстрагирования от органического растворителя ее можно выдержать в воде, а затем высушить. Однако при этом может теряться часть водорастворимых веществ.

Экстрагирование проводят также как предварительную обработку (обессмоливание) при определении других компонентов древесины — холоцеллюлозы, лигнина. В этих случаях при расчете массовой доли определяемого компонента в процентах по отношению к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине учитывают коэффициент экстрагирования (см. ниже).

Методика экстрагирования в аппарате Сокслета. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2...5 г помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги. Гильзу с опилками помещают в насадку для экстрагирования (см. рис. 2.3), причем уровень опилок в гильзе должен быть на 1...1.5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу наливают 150 $см^3$ этилового эфира (или другого растворителя). Собирают аппарат и ставят его на водяную (или песчаную) баню. Температуру бани регулируют в зависимости от применяемого растворителя. Экстрагирование продолжают в течение 6...8 ч при энергичном кипении растворителя (сливы через сифонную трубку должны происходить примерно через каждые 10 мин). Затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Раствор (экстракт) переливают в высушенную до постоянной массы колбу, и отгоняют растворитель на водяной (или песчаной) бане через прямой холодильник. Все части установки для от-

гонки растворителя должны быть соединены шлифами. Колбу

со смолой сушат в сушильном шкафу при температуре (103± ±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 — масса колбы со смолой, г; т — масса пустой колбы, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,5%.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$K_Э = \frac{100 - E}{100}.$$

Примечания:

1. Отгонку эфира можно проводить непосредственно из колбы аппарата, для чего она должна быть предварительно высушена до постоянной массы и взвешена.

2. Колбу со смолой во избежание химических изменений смолы при сушке лучше сушить в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°С

3. При очень низком содержании экстрактивных веществ в древесине массу навески можно увеличить до 10…20 г с использованием аппарата большей вместимости.

Этиловый эфир для экстрагирования проверяют на присутствие перекисей. Наличие перекисей обнаруживают по выделению иода из подкисленного раствора иодида калия.

В пробирке встряхивают 2...3 $см^3$ эфира с равным объемом 2%-ного раствора KI, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление синего окрашивания эфирного раствора при добавлении крахмала указывает на присутствие перекисей.

При наличии перекисей проводят очистку эфира, например обработкой гидроксидом калия. Встряхивают 1 $дм^3$ эфира в течение некоторого времени с 70 г порошкообразного КОН. После отстаивания и пробы на отсутствие перекисей эфир сливают со щелочи.

Методика экстрагирования в аппарате ускоренного действия. Навеску воздушно-сухих опилок массой 2...3 г в гильзе из фильтровальной бумаги помещают в стеклянный вкладыш. В колбу наливают этиловый эфир (или другой растворитель) в количестве, в 2…2, 5 раза превышающем вместимость вкладыша. Собирают аппарат (см. рис. 2.4) и ставят его на водяную баню с регулируемой в зависимости от применяемого растворителя

температурой (или песчаную).

Экстрагирование проводят в течение 2...3 ч, причем за это

время должно произойти 18...20 сливов растворителя. Затем снимают аппарат с бани, разбирают его, переливают экстракт в высушенную до постоянной массы колбу и отгоняют растворитель. Колбу со смолой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине и коэффициент экстрагирования рассчитывают по приведенным выше формулам.

Получение обессмоленной древесины. Экстрагирование органическими растворителями (обессмоливание древесины) применяют как предварительную обработку при определении в древесине холоцеллюлозы, лигнина, а иногда и других компонентов. Определение лигнина в древесине, из которой не удалены смолы, приводит к завышенным результатам. Однако единое мнение о процедуре предварительного экстрагирования отсутствует. Большинство исследователей наилучшим растворителем для предварительного обессмоливания древесины считают спиртотолурльную смесь [24, 30]. Некоторые исследователи полагают, что для предварительного обессмоливания можно ограничиться обработкой древесины этиловым эфиром [28]. В американском стандартном методе ANSI/ASTM D 1105 (TAPPI T 12 m), приведенном ниже, рекомендуют последовательное экстрагирование спиртотолуольной смесью 1:2, 95%-ным этанолом и горячей водой. По мнению других исследователей, обработка этанолом нецелесообразна из-за потери части лигнина, а обработку горячей водой следует применять только для древесных пород, богатых таннинами (см. 2,9.1).

Предварительное обессмоливание древесины этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью проводят по вышеизложенным методикам. Вследствие влияния продолжительности хранения древесины на результаты анализов необходимо сразу приготовить обессмоленную древесину в достаточном количестве и установить коэффициент экстрагирования (на отдельной пробе) для последующих расчетов. После предварительного экстрагирования обессмоленную древесину подсушивают на воздухе в виде тонкого слоя на фильтровальной бумаге и хранят в закрывающейся банке. При проведении последующих анализов влажность обессмоленной древесины определяют в отдельных пробах.

Методика приготовления обессмоленной древесины (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105). Образец древесных опилок в достаточном количестве обрабатывают в аппарате Сокслета подходящей вместимости спиртотолуольной (1:2) смесью. Экстрагирование проводят в течение

4 ч. Древесину переносят на воронку Бюхнера с бумажным филь-

тром, под вакуумом удаляют избыток растворителя и промывают этанолом для удаления толуола. Обработанную древесину снова помещают в аппарат Сокслета и проводят экстрагирование 95%-ным этанолом в течение 4 ч (до получения бесцветного раствора). При экстрагировании спиртотолуольной смесью и этанолом число сливов в час должно быть не менее четырех. Затем древесину сушат на воздухе в виде тонкого слоя на фильтровальной бумаге до полного удаления спирта.

Воздушно-сухие опилки помещают в коническую колбу вместимостью 1 $дм^3$ и обрабатывают последовательно тремя порциями (по 1 $дм^3$) горячей (около 100°С) дистиллированной воды, каждый раз в течение 1 ч, на кипящей водяной бане. Колба должна быть полностью погружена в воду. По окончании третьей обработки древесину отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 500 $см^3$ горячей дистиллированной воды и сушат на воздухе.

2.4.2. Экстрагирование водой

Вещества, растворимые в воде, можно подразделить на высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения. К высокомолекулярным соединениям относятся полисахариды (крахмал, арабиногалактан), пектиновые вещества, камеди, белки и др. К низкомолекулярным соединениям принадлежат таннины, красители, циклические спирты, моносахариды, водорастворимые соли и др. Как указывалось выше, некоторые водорастворимые вещества могут частично растворяться в ряде органических растворителей, а часть органорастворимых экстрактивных веществ растворима в воде.

Обычно определяют суммарное количество веществ, растворимых в холодной или в горячей (около 100°С) воде. Иногда обработки холодной и горячей водой проводят последовательно. Количество водорастворимых веществ находят или по уменьшению массы абсолютно сухой древесины или по массе сухого остатка после выпаривания водного экстракта (аликвотной пробы).

Экстрагирование водой, как правило, проводят после экстрагирования органическими растворителями, при котором может извлекаться часть водорастворимых веществ (таннины, красители). В этом случае показатель растворимости древесины в воде оказывается несколько заниженным, но при суммировании данных анализа получаются более точные результаты. Иногда растворимость древесины в воде определяют и без предваритель-

ного экстрагирования органическими растворителями. Тогда,
если количество растворенных веществ определяют по умень-

шению массы древесины, в это уменьшение будут включены летучие вещества.

Горячий водный экстракт обычно содержит больше полисахаридов, чем холодный. При увеличении продолжительности экстрагирования горячей водой количество извлекаемых веществ возрастает в результате частичного гидролиза нерастворимых полисахаридов под действием уксусной кислоты, образующейся при гидролитическом отщеплении ацетильных групп, входящих в состав гемицеллюлоз.

Нерастворимые в воде пектиновые вещества извлекают разбавленным водным раствором оксалата или цитрата аммония при температуре около 100°С. Количество пектиновых веществ в полученном растворе определяют гравиметрическим (по пектату кальция) или спектрофотометрическим методами (см. 2.7.2).

Методика определения веществ, растворимых в холодной воде. Холодная вода извлекает главным образом таннины, красители, камеди, моносахариды, гликозиды.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 400 $см^3$ и заливают мерным цилиндром 300 $см^3$ дистиллированной воды температурой (23±2)°С. Смесь выдерживают при этой температуре (стакан со смесью помещают в водяной термостат) в течение 48 ч при периодическом перемешивании. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом, смывая опилки из стакана на фильтр дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в холодной воде, % к абсолютной сухой древесине, рассчитывают по уменьшению массы древесины

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100$$

где m_1 — масса фильтра с остатком древесины, г; т — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

Методика определения массовой доли веществ, растворимых в воде, по массе сухого экстракта изложена ниже.

Методика определения веществ, растворимых в горячей воде.

Горячая вода в дополнение к веществам, экстрагируемым холод-

ной водой, извлекает растворимые в воде пектиновые вещества и полисахариды (крахмал, арабиногалактан).

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и заливают мерным цилиндром 100 $см^3$ дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают ее в кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. В процессе экстрагирования постоянный уровень воды в бане необходимо поддерживать доливанием кипящей воды. Экстрагирование проводят в течение 3 ч. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом, смывая опилки из колбы на фильтр горячей дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины по вышеприведенной формуле.

При определении количества водорастворимых веществ по *сухому остатку* смесь опилок с водой фильтруют через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат и первую порцию промывных вод переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и фильтруют его через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром. Из фильтрата пипеткой отбирают пробу 50 или 100 $см^3$ (в зависимости от содержания водорастворимых веществ), помещают в высушенную до постоянной массы фарфоровую выпарительную чашку (или стеклянный стакан) и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку с сухим остатком сушат в сушильном шкафу при температуре (103 ±2) "С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E = \frac{(m_1 - m) \cdot 250}{vg} \cdot 100$$

где m_1 — масса чашки с сухим остатком, г; m — масса пустой чашки, г; v — объем пробы фильтрата, отобранной для выпаривания, $см^3$; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Примечание. При определении веществ, растворимых в горячей воде, в древесине тропических пород навеску воздушно-сухих опилок следует уменьшить до 1,5 г, а продолжительность экстрагирования увеличить до 8 ч.

2.4.3. Определение таннинов

К таннинам (дубильным веществам) относят природные полифенольные соединения с молекулярной массой от 500 до 3000, способные образовывать прочные связи с белками и вследствие этого превращать сырую кожу в дубленую. Таннины присутствуют в коре многих древесных пород и могут находиться в древесине (ядровой части) некоторых древесных пород.

Таннины подразделяют на гидролизуемые и конденсированные. Гидролизуемые таннины — сложные эфиры моносахаридов, главным образом глюкозы, и фенолкарбоновых кислот (галловой, дигалловой, эллаговой и др.). Гидролизуемые таннины включают галлотаннины и эллаготаннины. Последние при кислотном гидролизе, кроме моносахаридов, дают эллаговую кислоту или биогенетически родственные ей кислоты. К конденсированным таннинам относят разнообразные по строению полигидроксифенольные соединения — производные флаванолов, флавандиолов и гидроксистильбенов.

Таннины можно экстрагировать из древесины или коры водой при температуре 80...120°С (оптимальной считают температуру 90°С). Они могут также извлекаться водными растворами ацетона или этанола (1:1) при комнатной температуре. Полученные экстракты, кроме таннинов, содержат также вещества, не способные связываться белками кожи и включающие в свой состав сахара, полисахариды, некоторые фенольные соединения, минеральные соли. Всю эту группу веществ условно называют нетаннинами. Отношение в дубильном экстракте таннинов к нетаннинам называют доброкачественностью дубителя. Для качественного определения таннинов в водных экстрактах используют их способность образовывать осадок (или муть) с желатиной, а также цветные реакции с солями железа (зеленое или синее окрашивание).

Из-за сложной природы таннинов, выделяемых из растительных источников, достаточно совершенные методы количественного определения отсутствуют. В практике кожевенной промышленности применяют эмпирические методы оценки экстрактов для характеристики их дубящих свойств, основанные на определении массы таннинов, фиксируемых хромовым кожным порошком или гольевым порошком в стандартных условиях. Этот метод обладает существенными недостатками: кожный порошок может частично адсорбировать полисахариды и полиуронид; условия определения отличаются от условий дубления в производстве (порошок имеет большую поверхность адсорбции и повышенную реакционную способность по сравнению с сырой ко-

жей) и др. Кожный порошок можно заменить синтетическим ад-

сорбентом — синтетическим полиамидом, например поликапрами-
дом. Адсорбция таннинов белками кожи или полиамидом обусловливается образованием водородных связей между полифенолами и кетоимидными группировками полиамидов.

Вследствие эмпирической основы и трудоемкости стандартных методов с применением кожного порошка в исследовательской практике используют другие методы, включающие гравиметрические, титриметрические, фотоколориметрические, спектрофотометрические и хроматографические методы. В гравиметрических и титриметрических методах пользуются некоторыми химическими реакциями таннинов, например конденсацией с формальдегидом, реакцией окисления и др., в фотоколориметрических методах проводят прямое измерение окраски водных растворов таннинов, в спектрофотометрических — измерение УФ-поглощения при длинах волн 280 и 203 нм. В фотоколориметрических и спектрофотометрических методах необходима градуировка по водным растворам таннинов, в которых определена их концентрация каким-либо другим методом. Эталонные растворы таннинов получить очень трудно. Точность измерения при их применении не повышается. Спектрофотометрические свойства таннинов изучены еще недостаточно, но результаты исследований показывают, что максимумы поглощения таннинов различного строения лежат при разных длинах волн и коэффициенты поглощения значительно различаются. Следовательно, для экстрактов из древесины и коры различных пород необходимо строить свои градуировочные графики.

В хроматографических методах для разделения и определения таннинов чаще всего используют колонки, наполненные поликапрамидом или другими адсорбентами с последующим элюированием, а также методы тонкослойной хроматографии и др.

Методика определения таннинов титриметрическим методом. Метод основан на окислении таннинов водным раствором перманганата калия с применением в качестве индикатора индигосульфокислоты.

Навеску древесных опилок или измельченное коры массой около 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и заливают 50 $см^3$ кипящей дистиллированной воды. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин при частом перемешивании. По истечении этого времени содержимому колбы дают отстояться в течение 2...3 мин, после чего экстракт фильтруют через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильт-

ром в мерную колбу на 250 $см^3$. Попавшие на фильтр частицы исследуемого сырья смывают новой порцией (50 $см^3$) горячей

дистиллированной воды обратно в коническую колбу и снова нагревают (как описано выше). Экстрагирование горячей водой по 30 мин повторяют еще 2...3 раза до отрицательной реакции раствора на таннины с железоаммонийными квасцами.

Качественную реакцию осуществляют следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора железоаммонийных квасцов и каплю экстракта. Затем полоску бумаги подсушивают над электрической плиткой Отсутствие зеленого окрашивания указывает на полноту экстрагирования таннинов.

Экстракт в мерной колбе охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой пробу экстракта 5 $см^3$, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 150 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном перемешивании раствором перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$ до перехода окраски из темно-синей в золотисто-желтую. Параллельно проводят контрольное титрование, используя вместо экстракта 5 $см^3$ воды.

Массовую долю таннинов, % к абсолютно сухой древесине или коре, рассчитывают по формуле

$$T = \frac{(a - b) \cdot 250 \cdot 0{,}004157}{vg} \cdot 100,$$

где a — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ на титрование рабочей пробы, $см^3$; b — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ при контрольном титровании, $см^3$; v—объем пробы разбавленного экстракта, взятый на титрование, $см^3$, v = 5 $см^3$; g — масса навески абсолютно сухой древесины или коры, г; 0,004157 — масса таннинов, соответствующая 1 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, г.

При малой массовой доле таннинов в растворе объем пробы v увеличивают.

Примечания:

1. Для приготовления раствора индигосульфокислоты растворяют 1 г индигокармина в 25 $см^3$ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,83...1,84 г/см3) при тщательном перемешивании. Затем добавляют еще 25 $см^3$ концентрированной кислоты, перемешивают и осторожно при перемешивании вливают полученный раствор индигосульфокислоты в мерную колбу на 1000 $см^3$ с дистиллированной водой. После охлаждения раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

2. Для приготовления раствора железоаммонийных квасцов растворяют 2 г додекагидрата сульфата железа (Ш)-аммония $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (железоаммонийных квасцов) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

3. Для повышения точности определения при контрольном титровании вместо дистиллированной воды рекомендуют использовать экстракт после обработки смесью желатины и кислоты. С этой целью полученный экстракт предварительно разделяют на две части. Такой метод позволяет учесть содержащиеся в экстракте фенольные нетаннины.

Методика определения танниов методом прямого фотоколориметрирования. Серийное определение таннинов осуществляется по методу, основанному на измерении оптической плотности экстракта при длине волны 440 нм.

Водный раствор таннинов получают по методике, изложенной выше. Пробу разбавленного водного раствора таннинов помещают в кювету с толщиной просвечивающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность на фотоэлектрическом колориметре или спектрофотометре при длине волны 440 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду По значению оптической плотности с помощью градуировочного графика определяют концентрацию раствора таннинов.

Массовую долю таннинов, % к абсолютно сухой древесине или коре, рассчитывают по формуле

$$T = \frac{c}{g \cdot 1000} \cdot 100,$$

где с—концентрация раствора таннинов, мг/$дм^3$; g—масса навески абсолютно сухой древесины или коры, г.

Концентрация раствора таннинов подбирается таким образом, чтобы измеряемая оптическая плотность находилась в пределах 0,3...0,7. При слишком высокой концентрации раствор дополнительно разбавляют, учитывая разбавление при расчете. При низкой концентрации используют кювету большей толщины или же при получении экстракта разбавление проводят в мерной колбе меньшей вместимости.

Методика определения конденсированных таннинов с формальдегидом. Гравиметрический метод определения конденсированных таннинов основан на реакции их конденсации с формальдегидом, катализируемой кислотой. Фенолы типа пирокатехина и пирогаллола гидролизуемых таннинов в эту реакцию не вступают [29].

Водный раствор таннинов получают по методике, изложенной выше. Пробу разбавленного раствора объемом 100 $см^3$ по-

мешают в колбу вместимостью 250 см^3. Приливают 10 см^3 40%-ного раствора формальдегида и 5 см^3 концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см^3). Полученную смесь нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Образовавшийся осадок резольной смолы отфильтровывают на предварительно высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре средней пористости и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю конденсированных таннинов, % к абсолютно сухой древесине или коре, рассчитывают по формуле

$$T_к = \frac{(m_1 - m) \cdot 250}{g \cdot 100} \cdot 100,$$

где m_1 — масса стеклянного пористого фильтра со смолой, г, m — масса пустого стеклянного пористого фильтра, г; g — масса навески абсолютно сухой древесины или коры, г

Примечания.

1. Для облегчения промывки стеклянных фильтров можно использовать нафталиновую подушку (см. с. 162).

2. Вместо фильтрования на стеклянном пористом фильтре можно применять фильтрование через два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры беззольные «синяя лента» диаметром 150 мм), вложенных один в другой. После сушки до постоянной массы взвешивают смолу, помещая нижний фильтр на чашку весов с разновесом.

2.4.4. Определение веществ, растворимых в разбавленных водных растворах щелочей

Компоненты древесины, растворимые в водных растворах щелочей, в большей степени являются компонентами клеточной стенки, а не экстрактивными веществами. Обработкой щелочами обычно пользуются для специальных целей. Например, для извлечения гемицеллюлоз применяют растворы гидроксида натрия концентрацией 4. ..5% и выше. Описание методов выделения и очистки гемицеллюлоз можно найти в литературе [16, 24, 27, 30].

Растворимость древесины в 1%-ном растворе гидроксида натрия часто используют для характеристики степени микробиологической деградации (гниения) древесины. При такой обработке частично удаляются экстрактивные вещества, геми-

целлюлозы и лигнин. Все вещества, растворимые в горячей воде, растворяются и в горячем 1%-ном растворе NaOH. Если на одном и том же образце опилок, обессмоленных спиртотолуольной смесью параллельно провести экстрагирование горячей водой и обработку 1%-ным раствором NaOH, то вычитанием из второго результата веществ, растворимых в воде, можно установить содержание веществ, растворимых только в растворе гидроксида натрия.

Предварительную обработку 1%-ным раствором NaOH проводят также для удаления полифенольных кислот при анализе коры, а также для удаления так называемых кино-веществ перед определением лигнина, холоцеллюлозы и целлюлозы в древесине эвкалипта и некоторых других пород (список родов деревьев, содержащих кино-вещества, можно найти в литературе [29]). Кино — это особая группа веществ, близких по строению к конденсированным таннинам, но не растворимых ни в воде, ни в органических растворителях.

Определение растворимости древесины в 1%-ном растворе NaOH, обусловленной гниением древесины при поражении ее грибами, используется при характеристике возможного выхода технической целлюлозы при варке гнилой древесины. С увеличением растворимости древесины в 1%-ном растворе NaOH выход целлюлозы понижается.

Методика анализа (в соответствии со стандартами ANSI/ ASTM D1109 и TAPPI T 4m). Навеску воздушно-сухих опилок, соответствующую массе (2±0,1) г абсолютно сухой древесины, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и заливают 100 $см^3$ (1±0,1)%-ного водного раствора NaOH (отмеряя мерным цилиндром или мензуркой). После тщательного перемешивания колбу устанавливают в кипящую водяную баню с крышкой из колец, чтобы отверстие крышки прилегало к стенкам колбы. Уровень воды в бане должен поддерживаться выше уровня жидкости в колбе. Обработку проводят в течение 1 ч, за это время содержимое колбы перемешивают 3 раза (через 10, 15 и 25 мин). Затем опилки отфильтровывают на высушенном стеклянном пористом фильтре с отсосом. Опилки смывают из колбы на фильтр горячей дистиллированной водой (100 $см^3$), промывают 10%-ным раствором уксусной кислоты (50 $см^3$) и снова горячей водой (примерно 200 $см^3$) до нейтральной реакции по индикатору метиловому оранжевому.

Каплю раствора индикатора наносят на опилки в фильтре. Если индикатор не изменяет цвета, промывку считают законченной. При покраснении индикатора промывку продолжают. Индикатор затем смывают горячей водой.

Фильтр с опилками сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С и взвешивают. Массовую долю веществ, растворимых в 1%-ном растворе NaOH, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по уменьшению массы древесины

$$E_{щ} = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где m_1 — масса фильтра с остатком древесины после щелочной обработки, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

Щелочная обработка коры. Перед определением в коре лигнина и целлюлозы проводят щелочную обработку коры после экстрагирования этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью.

Массовую долю веществ, растворимых в 1%-ном растворе NaOH, находят в отдельных пробах по вышеприведенной методике после предварительного экстрагирования органическим растворителем по соответствующей методике (см. 2.4.1) с определением влажности обессмоленных опилок по обычной методике (см. 2.2.1). Массовую долю веществ, растворимых в 1%-ном растворе NaOH, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по уменьшению массы древесины

$$Хщ = \frac{g - (m_1 - m)}{g} Кэ \cdot 100,$$

где m_1 — масса фильтра с остатком древесины после щелочной обработки, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ— коэффициент экстрагирования растворителем (см. 2.4.1).

По результатам экстрагирования органическим растворителем и щелочной обработки рассчитывают общий коэффициент экстрагирования

$$Кэщ = \frac{100 - (E + Хщ)}{100},$$

где Е — массовая доля веществ, экстрагируемых органическим растворителем, %; Хщ — массовая доля веществ, растворимых в 1%-ном растворе NaOH, %.

Общий коэффициент экстрагирования используют при расчете массовой доли лигнина или целлюлозы в коре.

Предварительную щелочную обработку обессмоленного образца коры перед определением лигнина проводят по такой же методике, но с увеличением в 3 раза массы навески коры и соответственно расхода раствора гидроксида натрия, а также воды и уксусной кислоты для промывки. Промытые на воронке Бюхнера с бумажным (или полотняным) фильтром опилки подсушивают до воздушно-сухого состояния. Влажность опилок определяют в отдельной пробе.

Примечание. Использовать для определения лигнина абсолютно сухие опилки, полученные при определении массовой доли веществ, растворимых в щелочи, не следует.

Щелочная обработка древесины, содержащей кино. Для извлечения кино рекомендуют после экстрагирования спирто-толуольной смесью проводить обработку обессмоленных опилок 0,5%-ным раствором NaOH. На 2,5 г древесины используют 500 $см^3$ 0,5%-ного раствора NaOH при обработке на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Вместо обработки раствором гидроксида натрия можно применить обработку 3%-ным водным раствором Na_2SO_3 на кипящей водяной бане в течение 1 ч.

Выполнение анализа, предварительную подготовку образца древесины для определения лигнина и расчет общего коэффициента экстрагирования осуществляют согласно указаниям, изложенным выше.

2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Определение целлюлозы в древесине необходимо для оценки выхода технической целлюлозы из древесины и другого растительного сырья при варке, а также для исследований изменений в древесине при других способах ее переработки. Массовую долю целлюлозы в сырье можно определить непосредственно или через холоцеллюлозу.

Холоцеллюлоза включает в свой состав целлюлозу и гемицеллюлозы, первоначально присутствовавшие в древесине. Холоцеллюлозу выделяют для характеристики содержания в древесине углеводной части, последующего определения целлюлозы в виде альфа-целлюлозы (см. также 3.4) и получения препаратов гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы извлекаются растворами щелочей из холоцеллюлозы легче, чем из древесины, и в менее измененном состоянии — более или менее сохраняют карбоксильные, ацетильные и метоксильные группы. Методы выделения гемицеллюлоз из древесины и холоцеллюлозы приведены в литературе [16, 27]. Целлюлоза при выделении ее в виде

альфа-целлюлозы также изменяется меньше, чем при выделении
непосредственно из древесины.

Для выделения холоцеллюлозы необходимо удалить из древесины экстрактивные вещества и провести делигнификацию, не допуская при этом потерь и химических изменений полисахаридов. Теоретически сумма холоцеллюлозы, лигнина, экстрактивных веществ и золы должна составлять 100%. В практике препараты холоцеллюлозы всегда содержат остаточный лигнин; гемицеллюлозы в процессе делигнификации частично теряются; целлюлоза и присутствующие в холоцеллюлозе гемицеллюлозы химически несколько изменяются.

Выход холоцеллюлозы, содержание в ней гемицеллюлоз и примесь остаточного лигнина зависят от древесной породы, используемого для делигнификации реагента и условий обработки. Применяемые методы выделения холоцеллюлозы должны удовлетворять следующему требованию: достижение низкого содержания остаточного лигнина при минимальных потерях полисахаридов и минимальной гидролитической и. окислительной деградации целлюлозы.

2.5.1. Выделение и определение холоцеллюлозы

При выделении препаратов холоцеллюлозы или ее количественном определении первоначально проводят обессмоливание древесины органическими растворителями (см. 2.4.1), а затем делигнификацию с использованием обработки окислителями. В настоящее время для делигнификации с целью выделения холоцеллюлозы нашли применение три метода: хлорирование; хлоритный; обработка надуксусной кислотой.

Метод хлорирования (хлорный метод) основан на чередующихся обработках обессмоленной древесины хлором в присутствии воды и раствором органического основания в органическом растворителе. При этом образуются продукты замещения и окисления лигнина, растворимые в щелочных растворах. Окисление происходит под действием хлорноватистой кислоты, получающейся по обратимой реакции

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HOCl + HCl$$

Излишнего хлорирования следует избегать, чтобы не деструктировать полисахариды. С этой целью хлорирование в присутствии воды проводят при охлаждении. Опилки помещают в стеклянный пористый фильтр, находящийся в охлаждающей

водяной рубашке, смачивают водой и пропускают влажный хлор, или же проводят хлорирование опилок в виде суспензии

в ледяной воде. Для растворения хлорированного лигнина сначала применяли раствор пиридина в этаноле. В дальнейшем метод модифицировали, заменив пиридин моноэтаноламином. Обычно используют 3%-ный раствор моноэтаноламина в 95%-ном этаноле. Конец делигнификации определяют по исчезновению окраски фильтрата. Этанольный раствор органического основания в отличие от водных растворов щелочей способствует сохранению гемицеллюлоз в препарате холоцеллюлозы. Для извлечения хлорированного лигнина можно также использовать 5%-ный раствор моноэтаноламина в диоксане.

Хлоритный метод основан на делигнификации обессмоленной древесины хлоритом натрия в кислой среде. Получаемая холоцеллюлоза не идентична полностью с холоцеллюлозой, выделенной методом хлорирования, и поэтому получила название *хлоритной холоцеллюлозы*.

Хлорит натрия $NaClO_2$ реагирует с кислотой с образованием хлористой кислоты $HC1O_2$, которая разлагается с выделением диоксида хлора $C1O_2$ и получением побочных продуктов — ионов хлората $C1O_3^-$ и хлорида Cl^-. Состав продуктов зависит от температуры, pH и других факторов. При 60°С происходит реакция

$$4HClO_2 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O$$

С увеличением температуры доля диоксида хлора увеличивается, а хлората уменьшается и при 95°С становится незначительной, причем выделяется свободный кислород. Диоксид хлора окисляет лигнин с превращением его в водорастворимые продукты, но скорость делигнификации при этом невысокая, и обработку древесины рекомендуют проводить при 70...80°С и pH 3,2...3,8. Для предотвращения повышения pH обработку проводят в буферном растворе (уксусная кислота и ацетат натрия). Древесина хвойных пород требует большей продолжительности обработки, чем древесина лиственных пород. Многочисленные модификации хлоритного метода сводятся к снижению температуры обработки с увеличением ее продолжительности, что приводит к лучшей сохранности гемицеллюлоз [24].

Хлорит натрия в присутствии органических веществ может взрываться, поэтому его следует хранить, исключив контакт с резиной, бумагой, корковыми пробками и т. п.

Делигнификация надуксусной кислотой основана на окислении обессмоленной древесины надуксусной (перуксусной) кислотой CH3—CO—O—OH, которую получают

взаимодействием уксусного ангидрида с пероксидом водорода

$(CH_3CO)_2O + 2H_2O_2 \rightarrow 2CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}OH + H_2O$

Для уменьшения потери гемицеллюлоз рекомендуют проводить обработку надуксусной кислотой в водно-этанольном или водно-диоксановом растворе [16].

Сравнение препаратов холоцеллюлозы показывает, что наиболее пригодным для последующего определения целлюлозы следует считать хлорный метод выделения холоцеллюлозы. При выделении хлоритной холоцеллюлозы наблюдается большая потеря полисахаридов, преимущественно пентозанов, и связанных с ними уроновых кислот, ацетильных и метоксильных групп, особенно при степени делигнификации более 90%. Наблюдается также и потеря гексозанов, возможно, в виде лигноуглеводных комплексов [24]. Поэтому полной делигнификации рекомендуется избегать и не снижать массовой доли остаточного лигнина ниже 4...2%. Для получения более точных данных о выходе хлоритной холоцеллюлозы при исследовании различного растительного сырья лучше всего устанавливать оптимальную продолжительность обработки хлоритом опытным путем.

При расчете выхода холоцеллюлозы (особенно хлоритной) необходимо вносить поправку на остаточный лигнин, устанавливая его содержание сернокислотным методом (см. 2.9.2). Следует, однако, иметь в виду, что лигнин под действием окислителей, в частности хлорита натрия в кислой среде, химически изменяется, превращаясь частично в кислоторастворимый лигнин (см. 2.9.3), что приводит к ошибкам. Для проверки точности данных анализа методом суммирования необходимо определение кислотонерастворимого и кислоторастворимого лигнинов.

Обработка окислителями при делигнификации, не снижая выхода целлюлозы в холоцеллюлозе, все же вызывает деструкцию целлюлозы с уменьшением СП. Концевые альдегидные группы целлюлозы окисляются до карбоксильных, но в результате снижения СП медное число целлюлозы, выделенной из холоцеллюлозы, повышается. Возможно также окисление спиртовых групп с образованием карбонильных и карбоксильных групп.

Холоцеллюлоза, получаемая обработкой надуксусной кислотой, близка к хлоритной холоцеллюлозе по выходу и СП, но по сравнению с последней содержит больше карбонильных групп. Если такую холоцеллюлозу используют для дальнейших исследований с применением щелочных обработок (выделения из холоцеллюлозы гемицеллюлоз и альфа-целлюлозы) рекомендуется восстановить СО-группы борогидридом натрия $NaBH_4$ (см. 3.3.4).

Препараты холоцеллюлозы, предназначенные для выделения

гемицеллюлоз и определения альфа-целлюлозы, нельзя сушить при температуре 100...105°С. Сушку следует производить в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 60°С или на воздухе. При определении выхода возможны ошибки в результате удерживания препаратами холоцеллюлозы органических растворителей, которые не удаляются при сушке.

В стандартные методы ANSI/ASTM D 1104 и TAPPI T 9 m включено выделение холоцеллюлозы методом хлорирования обессмоленной древесины с последующей обработкой этанольным раствором моноэтаноламина. В научных исследованиях часто используют также методы делигнификации хлоритом натрия в кислой среде и надуксусной кислотой.

2.5.2. Определение целлюлозы

Для определения целлюлозы в древесине и другом растительном сырье используют свойства целлюлозы, отличающие ее от других компонентов древесины. Так, в отличие от экстрактивных веществ целлюлоза не растворяется в воде и органических растворителях. В отличие от лигнина она сравнительно устойчива к действию окислителей и гидролизуется под действием кислот, а в отличие от гемицеллюлоз — не растворяется в водных растворах щелочей и труднее гидролизуется.

В настоящее время используют три способа определения целлюлозы: прямой способ, основанный на количественном выделении непосредственно из растительных тканей; определение целлюлозы через холоцеллюлозу; косвенный способ, основанный на расчете содержания целлюлозы по выходу D-глюкозы при полном гидролизе.

При *прямом способе* из древесины удаляют экстрактивные вещества, лигнин (делигнификация) и большую или меньшую часть гемицеллюлоз. В полученном целлюлозном остатке —«сырой» целлюлозе определяют примеси гемицеллюлоз (главным образом пентозанов и иногда маннана) и остаточного лигнина и вносят соответствующие поправки.. Сама целлюлоза при выделении несколько разрушается.

Препараты целлюлозы в зависимости от метода делигнификации изменяются по выходу и содержанию остаточных устойчивых гемицеллюлоз и сравнимы с техническими древесными целлюлозами (см. 3.1). Следовательно, они дают представление о возможном выходе целлюлозы при варке. Прямые методы вследствие относительной простоты анализа до сих пор находят широкое применение. Из прямых методов определения целлюлозы чаще всего применяют хлорный и азотно-спиртовой.

Хлорный метод (метод хлорирования), или метод

Кросса и Бивена, основан на чередующихся обработках древесины влажным хлором и горячим водным раствором сульфита натрия, растворяющим продукты замещения и окисления лигнина. Раствор хлорированного лигнина имеет красный цвет в случае лиственного лигнина и коричневый у хвойного лигнина. Признаком окончания делигнификации служит исчезновение окраски. Чтобы не деструктировать целлюлозу, хлорирование проводят при охлаждении. Гемицеллюлозы частично растворяются в растворе сульфита натрия. Они удаляются примерно на одну треть, поэтому внесение поправки на остаточные гемицеллюлозы (пентозаны, маннан) обязательно. Для удаления экстрактивных веществ необходимо предварительное экстрагирование органическими растворителями. Метод хлорирования лежит в основе стандарта TAPPI T 17 m. Поскольку препарат содержит значительную долю остаточных гемицеллюлоз, его называют *целлюлозой Кросса* и *Бивена.*

Азотно-спиртовой метод, или метод Кюршнера, основан на обработке древесины спиртовым (этанольным) раствором азотной кислоты. Лигнин нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления растворяются в спирте. Гемицеллюлозы гидролизуются (примерно на 65...75%). Окислительная деструкция целлюлозы под действием азотной кислоты в спиртовой среде по сравнению с водной уменьшается. Однако СП целлюлозы понижается в результате этанолиза и целлюлоза частично аморфизируется. Предварительного экстрагирования органическими растворителями не требуется, так как экстрактивные вещества удаляются этанолом в ходе обработки.

Выход выделенного препарата, называемого *целлюлозой Кюршнера*, ниже, чем выход целлюлозы Кросса и Бивена. Однако при внесении всех поправок (на остаточные лигнин, золу и гемицеллюлозы) результаты обоих методов оказываются примерно одинаковыми.

Азотно-спиртовой метод по сравнению с хлорным получил более широкое распространение, Этот метод более прост, лишен неудобств работы с токсичным хлором и выполняется быстрее, так как не требует предварительного экстрагирования. В литературе есть указания, что для анализа древесины тропических пород более пригоден азотно-спиртовой метод, но необходимое число последовательных обработок может оказаться больше, чем для древесных пород умеренной климатической зоны.

Иногда при определении целлюлозы используют метод Зейферта, основанный на обработке древесины смесью ацетилацетона и диоксана, подкисленной соляной кислотой. Этот

метод хотя и дает более воспроизводимые результаты, чем

метод Кюршнера, но выход препарата целлюлозы оказывается ниже.

При *определении целлюлозы через холоцеллюлозу* сначала из растительного материала удаляют экстрактивные вещества и проводят делигнификацию (методами хлорирования, хлоритным или с надуксусной кислотой). Из полученной холоцеллюлозы удаляют гемицеллюлозы водным раствором щелочи, в результате чего выделяется целлюлоза в виде альфа-целлюлозы (прямой способ). Или же в холоцеллюлозе определяют нецеллюлозные компоненты (пентозаны, маннан, уроновые кислоты, ацетильные и метоксильные группы, остаточный лигнин) и вычитают их из содержания холоцеллюлозы (косвенный способ).

Способы определения чистой целлюлозы в виде щелочеустойчивой альфа-целлюлозы считают более точными по сравнению с прямыми способами выделения целлюлозы непосредственно из обессмоленной древесины. При выделении альфа-целлюлозы деградация целлюлозы сводится к минимуму. Однако результаты определения целлюлозы при этом не будут абсолютно точными, так как в препарате альфа-целлюлозы остаются примеси остаточного лигнина и гемицеллюлоз, не удаляющихся полностью щелочной обработкой (водным 17,5...18%-ным раствором NaOH или последовательно 5 и 24%-ным KOH). Часть ксиланов необратимо адсорбируется на целлюлозе, а при анализе древесины хвойных пород не растворяется и часть маннанов, которые удерживаются в альфа-целлюлозе. Многократная обработка растворами щелочей позволяет извлечь большую часть остаточных нецеллюлозных полисахаридов и лигнина, но приводит к существенному снижению выхода альфа-целлюлозы и ее СП. Таким образом, практически невозможно выделить из холоцеллюлозы препарат альфа-целлюлозы, содержащий всю целлюлозу древесины, но не содержащий неглюкозных сахаров. Косвенный способ определения альфа-целлюлозы теоретически позволяет получить более точные результаты, но оказывается значительно более трудоемким, а сложение ошибок отдельных анализов может привести к ошибке и в определении массовой доли альфа-целлюлозы.

При *косвенном способе*, основанном на расчете содержания целлюлозы по D-глюкозе, содержащейся в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов, количество D-глюкозы определяют хроматографическими методами (см. 2.8.6). Для расчета массовой доли целлюлозы выход глюкозы, вычисленный в процентах по отношению к исходной абсолют-

но сухой древесине, умножают на коэффициент 0,9, т. е. пересчитывают на глюкан. Более точные данные получают опре-

делением состава моносахаридов в гидролизате холоцеллюлозы или выделенной из нее альфа-целлюлозы. При расчете массовой доли глюкана в случае древесины хвойных пород желательно вносить поправку на глюкозу, звенья которой содержатся в остаточном глюкоманнане. С этой целью в гидролизате определяют маннозу и рассчитывают массовую долю глюкозы, содержащейся в глюкоманнане, принимая соотношение звеньев глюкозы и маннозы равным 1:3 [30]. Получаемое расчетное значение массовой доли целлюлозы уже будет близким к истинному содержанию целлюлозы в древесине.

2.5.3. Определение холоцеллюлозы методом хлорирования

Для проведения анализа можно использовать аппарат для хлорирования древесины стандарта TAPPI T 9 m, изображенный на рис. 2.5. Аппарат устанавливают в вытяжном шкафу.

Методика анализа (в соответствии со стандартами ANSI/ /ASTM D 1104 и TAPPI T 9m). Навеску воздушно-сухих обессмоленных спиртотолуольной смесью или этиловым эфиром опилок массой около 2 г помещают в стеклянный пористый фильтр (фильтрующую воронку) 1 аппарата для хлорирования. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по обычной методике (см. 2.2.1). Навеску увлажняют холодной (10°С) дистиллированной водой и отсасывают ее избыток. Охлаждающую рубашку 2 заполняют ледяной водой. Затем проводят хлорирование пропусканием газообразного хлора через перевернутую конусообразную воронку 3, применяя умеренное отсасывание. После 5 мин хлорирования отсасывание прекращают и сливают охлаждающую воду. В фильтр заливают 95%-ный этанол для удаления избытка хлора и образовавшейся соляной кислоты, выдерживают 1 мин и отсасывают. Затем в фильтр заливают горячий (75°С) 3%-ный раствор моноэтаноламина в 95%-ном этаноле (древесина в фильтре должна быть полностью покрыта раствором), оставляют на 2 мин и отсасывают. Обработку растворителем повторяют еще раз, после чего промывают древесину от остатков растворителя дважды этанолом и дважды холодной дистиллированной водой, удаляя ее избыток отсосом. Снова заливают в рубашку охлаждающую воду. Повторяют хлорирование (но уже по 3 мин) и последующие обработки, пока остаток на фильтре не будет оставаться белым при последующем хлорировании и обработке этанольным раствором моноэтаноламина. Затем холоцеллюлозу промывают этанолом, холодной (10°С) дистиллированной во-

дой, снова этанолом и, наконец, этиловым эфиром для уско-

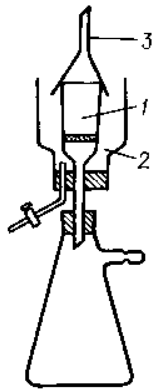


Рис. 2.5. Аппарат для хлорирования древесины

рения последующей сушки. Полученную холоцеллюлозу подсушивают на воздухе для удаления эфира, а затем фильтр с холоцеллюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$H = \frac{m_1 - m}{g} K_Э \cdot 100,$$

где m_1 — масса фильтра с холоцеллюлозой, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем (см. 2.4.1).

Примечания:

1. Если после предварительного экстрагирования проводили дополнительную обработку раствором щелочи, вместо Кэ при расчете используют общий коэффициент экстрагирования Кэщ (см. 2.4.4).

Если препарат холоцеллюлозы предназначается для последующих анализов (определения альфа-целлюлозы, выделения гемицеллюлоз, полного гидролиза для определения глюкана), то сушить холоцеллюлозу следует на воздухе или в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 60°С. В этом случае массовую долю холоцеллюлозы определяют в отдельной пробе обессмоленной древесины,

3. В соответствии с модифицированной методикой этанольный раствор моноэтаноламина можно заменить 5%-ным раствором моноэтаноламина в диоксане (при температуре 50°С) и, соответственно, этанол для промывки — диоксаном.

4. При необходимости внесения поправок в холоцеллюлозе определяют остаточные лигнин, пентозаны, золу.

2.5.4. Определение холоцеллюлозы хлоритным методом

Методика анализа (по Уайзу). Навеску воздушно-сухих обессмоленных спиртотолуольной смесью или этиловым эфиром опилок массой около 5 г помещают в коническую

колбу вместимостью 250 $см^3$. Добавляют последовательно 160 $см^3$ дистиллированной воды, 0,5 $см^3$ (10 капель) ледяной уксусной кислоты и (1,5±0,1) г $NaClO_2$ (хлорит натрия всегда добавляют после уксусной кислоты). Все операции, а также последующие нагревание, фильтрование и промывку обязательно проводят в вытяжном шкафу из-за высокой токсичности выделяющегося диоксида хлора. Реакционную колбу прикрывают перевернутой небольшой конической колбой (вместимостью 25 $см^3$) и нагревают на водяной бане при температуре содержимого колбы 70...80°С в течение 1 ч при периодическом перемешивании. Затем добавляют еще 0,5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и (1,5± ±0,1) г $NaClO_2$, перемешивают и продолжают нагревание при 70...80°С еще 1ч. При анализе древесины хвойных пород проводят еще две таких обработки (общая продолжительность составляет 4 ч), а для древесины лиственных пород — еще одну (общая продолжительность 3 ч). По окончании делигнификации колбу с реакционной смесью охлаждают в бане со льдом так, чтобы температура содержимого колбы не превышала 10°С. Холоцеллюлозу отфильтровывают с отсосом на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре (класса ПОР 160), смывая на фильтр небольшим объемом холодной дистиллированной воды, и промывают ацетоном, 95%-ным этанолом, холодной дистиллированной водой. Фильтр с холоцеллюлозой сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 60°С до постоянной массы и взвешивают. Можно также высушить холоцеллюлозу на воздухе и после взвешивания определить ее влажность по обычной методике (см. 2.2.1).

Массовую долю холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле, приведенной выше (см. 2.5.3).

Для расчета массовой доли чистой холоцеллюлозы необходимо внести поправку на остаточный лигнин, так как в хлоритной холоцеллюлозе его должно оставаться примерно 2...4%. В противном случае будут наблюдаться большие потери полисахаридов. Лигнин определяют любым из приведенных в разделе 2.9 методов. Тогда массовую долю хлоритной холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитанную по формуле, приведенной в разделе 2.5.3, умножают на поправочный коэффициент K_L

$$K_L = (100 - L)/100,$$

где L — массовая доля лигнина в холоцеллюлозе, %.

Выделенную холоцеллюлозу используют для последующих анализов (следует при этом учесть примечание 2 в разделе 2.5.3).

Примечания:

1. При выделении хлоритной холоцеллюлозы из древесины лиственных пород ее предварительному экстрагированию органическими растворителями можно не подвергать (за исключением тропических пород).

2. При выделении хлоритной холоцеллюлозы из древесины тропических пород и другого малоизученного сырья рекомендуется предварительно определить необходимое число обработок подкисленным раствором хлорита натрия.

2.5.5. Определение холоцеллюлозы с надуксусной кислотой

Метод делигнификации древесины надуксусной (перуксусной) кислотой наиболее удобен, так как позволяет избежать работы с токсичными газами — хлором и диоксидом хлора — и с взрывоопасным хлоритом натрия. Надуксусную кислоту можно получать различными методами — взаимодействием пероксида водорода с уксусной кислотой или уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих обессмоленных спиртотолуольной смесью или этиловым эфиром опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ и добавляют мерным цилиндром 250 $см^3$ 10%-ного раствора надуксусной кислоты при комнатной температуре. Колбу покрывают часовым стеклом и помещают в водяную баню с температурой 90°С. С момента достижения реакционной смесью температуры 75°С колбу выдерживают в бане при периодическом перемешивании 30...60 мин в случае древесины хвойных пород и 15...20 —для древесины лиственных пород. Затем содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой (250 $см^3$) температурой 50°С, отфильтровывают холоцеллюлозу на стеклянном пористом фильтре (класса ПОР 160) и промывают нагретой (50°С) дистиллированной водой до отрицательной реакции на пероксид с титанилсульфатом, затем теплой (50°С) смесью ацетона с этанолом (1:1). Фильтр с холоцеллюлозой сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 45°С до постоянной массы (или на воздухе с последующим определением влажности воздушно-сухой холоцеллюлозы).

Массовую долю холоцеллюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по форму-

ле, приведенной в разделе 2.5.3.

Примечания:

1. Для получения более точных результатов на малоизученном растительном сырье продолжительность обработки, соответствующую максимальному содержанию в холоцеллюлозе гемицеллюлоз и минимальному содержанию лигнина, рекомендуется определять предварительно [28]. Эти же авторы приводят методику препаративного получения холоцеллюлозы.

2. Для лучшего сохранения гемицеллюлоз рекомендуют использовать 10%-ный водно-спиртовой раствор (100 см^3 этанола в 250 см^3 раствора) [16].

Приготовление надуксусной кислоты. К предварительно охлажденному до 0...2°С 30%-ному раствору H_2O_2 (в конической колбе, пометенной в баню со льдом) добавляют осторожно при перемешивании равный объем уксусного ангидрида. После охлаждения смеси колбу прикрывают часовым стеклом и оставляют при комнатной температуре стоять в течение 2 сут. Массовая доля надуксусной кислоты в растворе при этом достигает 14...15%, а в дальнейшем уменьшается, так как надуксусная кислота не очень устойчива. Полученный раствор анализируют на содержание надуксусной кислоты и пероксида водорода.

Анализ раствора надуксусной кислоты. Отбирают пипеткой 1 см^3 раствора надуксусной кислоты и в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Отбирают пипеткой 15 см^3 разбавленного раствора, добавляют 10 см^3 1%-ного раствора H_2SO_4 и титруют пероксид водорода раствором перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/дм^3 до слабо-розового окрашивания

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O.$$

Затем к этой же пробе добавляют 15 см^3 2%-ного раствора KI и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/дм^3 до слабо-желтой окраски раствора; добавляют раствор крахмала и продолжают титрование до перехода раствора из темно-синего в бесцветный

$$CH_3COOOH + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O + CH_3COOH$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Массовые доли в растворе пероксида водорода (H_2O_2) и надуксусной кислоты (НУК), %, рассчитывают по формулам:

$$H_2O_2 = \frac{v_1 \cdot 0{,}017 \cdot 100}{15} \cdot 100; \quad НУК = \frac{v_2 \cdot 0{,}038 \cdot 100}{15} \cdot 100.$$

где v_1 — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, см^3; 0,0017—масса H_2O_2, соответствующая 1 см^3 раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, г; v_2 — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3, см^3 ; 0,0038— масса CH_3COOOH, соответствующая 1 см^3 раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3, г.

Полученный раствор надуксусной кислоты для проведения делигнификации разбавляют до нужной концентрации.

2.5.6. Определение содержания альфа-целлюлозы в древесине

Для определения альфа-целлюлозы древесину сначала обессмоливают экстрагированием органическими растворителями, а затем выделяют холоцеллюлозу одним из вышеперечисленных методов. В соответствии со стандартом ANSI/ASTM D 1103 выделенную методом хлорирования (по стандарту ANS1/ASTM D 1104) холоцеллюлозу после сушки на воздухе непосредственно используют для определения альфа-целлюлозы.

Методика анализа. Холоцеллюлозу, выделенную методом хлорирования (см. 2.5.3) и высушенную на воздухе, количественно переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$. Мерным цилиндром берут 25 $см^3$ 17,5%-ного раствора NaOH и устанавливают температуру 20°С. Добавляют к холоцеллюлозе 10 $см^3$ этого раствора и помещают стакан, покрытый часовым стеклом, в водяную баню-термостат с температурой (20±0,1)°С, вмещающую одновременно три стакана. При серийном анализе наиболее целесообразный интервал между анализируемыми пробами составляет 20 мин. Осторожно помешивают холоцеллюлозу в стакане стеклянной палочкой с плоским концом (диаметром 10 мм) для пропитки образца щелочью. Через 2 мин образец перемешивают энергично для разделения комков.

По истечении 5 мин после добавления первой порции раствора гидроксида натрия добавляют его следующую порцию (5 $см^3$) и снова массу тщательно перемешивают. Спустя еще 5 мин добавляют новую порцию раствора щелочи (5 $см^3$) и перемешивают. Последнюю порцию раствора (5 $см^3$) добавляют через 15 мин от начала обработки и снова перемешивают. Полученную реакционную массу оставляют в бане-термостате на 30 мин. Таким образом, общая продолжительность обработки составляет 45 мин. После этого к смеси добавляют 33 $см^3$ дистиллированной воды с температурой 20°С, в результате чего массовая доля NaOH снижается до 8,3%.

Полученную альфа-целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы щелочеустойчивом стеклянном пористом фильтре (средней пористости) и промывают 8,3%-ным раствором NaOH (100 $см^3$, 20°С), а затем дистиллированной водой (20°С), смывая водой все волокна альфа-целлюлозы на фильтр. При фильтровании и промывке используют отсос. Для ускорения промывки рекомендуется прекратить отсасывание, наполнить фильтр водой (на 6 мм ниже края фильтра), тщательно перемешать целлюлозу на фильтре для разбивания комков и снова фильтровать с отсосом. Такую операцию следует

провести дважды.

После промывки в фильтр с целлюлозой заливают 15 $см^3$ 10%-ной уксусной кислоты (комнатной температуры); для пропитки целлюлозы кислотой применяют кратковременное отсасывание, а затем оставляют кислоту в фильтре на 1 мин без отсоса, после чего отфильтровывают ее с отсосом. Промывают целлюлозу на фильтре дистиллированной водой (20°С) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, а затем еще дополнительно 250 $см^3$ воды. Фильтр с альфа-целлюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают. Массовую долю альфа-целлюлозы, % к исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$Сц = \frac{m_1 - m}{g} \cdot Кэ \cdot 100,$$

где m_1 — масса фильтра с альфа-целлюлозой, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, взятой для выделения холоцеллюлозы, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,8%.

Примечания:

1. Для определения альфа-целлюлозы можно также взять навеску воздушно-сухой холоцеллюлозы, выделенной методами хлорирования, хлоритным или с надуксусной кислотой, массой около 1,5 г и провести анализ по изложенной выше методике. Тогда массовую долю альфа-целлюлозы, % к исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$Сц = \frac{m_1 - m}{g'} H \cdot 100$$

где m_1 — масса фильтра с альфа-целлюлозой, г; m — масса пустого фильтра, г; g' — масса абсолютно сухой навески холоцеллюлозы, г; Н — массовая доля холоцеллюлозы в абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, %.

2. При внесении поправки на золу определяют ее содержание обычным методом (см. 2.3.1) и массовую долю альфа-целлюлозы, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, умножают на коэффициент обеззоливания $К_З$=(100— — А)/100, где А — массовая доля золы в холоцеллюлозе, %.

2.5.7. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом

Для анализа используют азотно-спиртовую смесь, состоящую из одного объема концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3) и четырех объемов 95%-ного этанола.

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и добавляют мерным цилиндром 25 см^3 азотно-спиртовой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 ч. Нельзя допускать слишком бурного кипения во избежание выбрасывания целлюлозной массы в холодильник и разбрасывания по стенкам колбы. После окончания кипячения опилкам дают осесть и осторожно сливают жидкость через высушенный до постоянной массы стеклянный пористый фильтр. Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, используя 25 см^3 свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Такую обработку проводят три-четыре раза. После третьей обработки делают пробу на полноту делигнификации и решают, нужно или нет продолжить обработку. Признаком конца делигнификации служит отсутствие красного окрашивания при действии на пробу целлюлозы (несколько волокон) солянокислого раствора флороглюцина. Можно также провести микроскопическое исследование пробы с хлор-цинк-иодом (см. 1.1.5), который окрашивает волокна древесной целлюлозы в фиолетовый цвет (соломенная целлюлоза также окрашивается в фиолетовый цвет, а волокна льна и хлопка — в винно-красный). Присутствие лигнина обнаруживается по оранжево-желтому окрашиванию.

После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре, применяя отсос, промывают 10 см^3 свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой. При промывке тщательно смывают всю целлюлозу из колбы на фильтр. Отмывку от кислоты проверяют по индикатору метиловому оранжевому, нанося каплю его раствора из капельницы на целлюлозу в фильтре. В присутствии кислоты индикатор принимает красноватый оттенок. В этом случае промывку продолжают. Если индикатор не изменяет цвета, промывку считают законченной. Индикатор смывают горячей водой и тщательно ее отсасывают. Фильтр с целлюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю «сырой» целлюлозы, % к абсолютно сухой

древесине, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 — масса фильтра с целлюлозой, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Для расчета массовой доли чистой целлюлозы вносят поправку на остаточные пентозаны. Для этого массовую долю «сырой» целлюлозы умножают на поправочный коэффициент (100—Р)/100, где Р — массовая доля остаточных пентозанов в целлюлозе, %. Пентозаны в целлюлозе определяют по таким же методикам, как и при анализе древесины (см. 2.6). Обычно в целлюлозе, выделенной из древесных пород умеренной климатической зоны, остается 5. ..6% пентозанов для древесины хвойных пород и 9. ..10% - для лиственных.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 1,0%.

Примечания:

1. При анализе древесины тропических пород увеличивают количество азотно-спиртовой смеси при обработке до 35 $см^3$. Необходимое число обработок может оказаться больше. В этом случае требуется особо тщательный контроль полноты делигнификации. ' Перед промывкой горячей водой целлюлозу следует промыть 50 $см^3$ этанола.

2. В учебном лабораторном практикуме для ускорения работы можно проводить сливы отработанной азотно-спиртовой смеси через «промежуточный» стеклянный фильтр, а фильтр с постоянной массой используют для окончательного фильтрования целлюлозы. При этом необходимо следить за тщательным смыванием опилок из «промежуточного» фильтра обратно в колбу.

3. При приготовлении азотно-спиртовой смеси необходимо соблюдать максимальную осторожность. Смесь следует приготовлять в вытяжном шкафу. Осторожно при перемешивании вливают азотную кислоту в спирт (этанол). Приготовленную смесь переливают в бутыль с притертой пробкой. Смесь азотной кислоты с этанолом долго хранить не рекомендуется. Лучше всего пользоваться свежеприготовленной смесью.

2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТОЗАНОВ

Содержание пентозанов в древесине и другом растительном сырье находят косвенными способами. Индивидуальные пентозаны (в пересчете на ксиланы и арабинаны) определяют гидролизом их до пентоз с последующим хроматографическим анализом моносахаридов (см. 2.8.7). Суммарное содержание

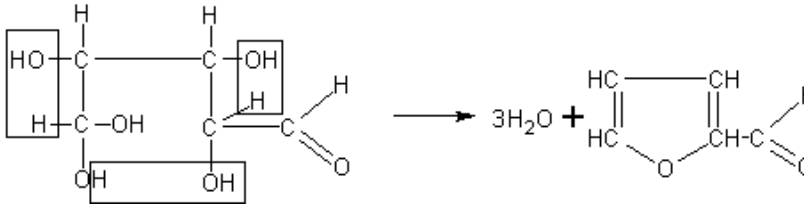
пентозанов устанавливают превращенном их в фурфурол (2-фуральдегид) с количественным определением последнего различными методами.

2.6.1. Определение суммарного содержания пентозанов по фурфуролу

По методу Толленса древесину обрабатывают соляной кислотой с массовой долей HCl в растворе от 12 до 20%. Пентозаны гидролизуются до пентоз

$$(C_5H_8O_4)n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_5H_{10}O_5$$

Пентозы в результате реакции дегидратации превращаются в фурфурол, который отгоняется с паром



Условия перегонки (концентрация кислоты, жидкостный модуль, скорость перегонки, добавка солей, количество собираемого дистиллята и др.) в различных методиках различны, и окончательные оптимальные условия еще не установлены. Скорее всего они не одинаковы для древесины разных пород. Например, при одном и том же количестве кислоты для хвойных пород (и тропических лиственных пород) рекомендуют использовать навеску опилок в 2 раза больше по сравнению с лиственными породами умеренной климатической зоны.

По мнению большинства исследователей, наилучшие результаты получаются при использовании 12...13%-ной HCl, скорости отгонки дистиллята 25...30 см^3 за 10 мин и при использовании для нагрева глицериновой или масляной бани с постоянной температурой 164...166°С. Увеличение или уменьшение концентрации кислоты приводит к снижению выхода фурфурола. Уменьшение скорости отгонки фурфурола приводит к увеличению его разложения, а слишком большая скорость — к недостаточно полному удалению фурфурола из реакционной смеси. Для навески древесины массой 1...2 г обычно рекомендуют отгонять 300...360 см^3 дистиллята, но лучше всего определять конец отгонки по исчезновению цветной реакции с анилинацетатом.

Выход фурфурола снижается не только при его разложении, но также в результате «осмоления» (образования гуминоподобных веществ), конденсации с лигнином и таннинами, содержащимися в исходном материале.

Определение пентозанов по фурфуролу нельзя считать абсолютно точным, так как при вычислении массовой доли пентозанов в растительном сырье приходится пользоваться эмпирическим коэффициентом пересчета фурфурола на пентозаны. Теоретический выход фурфурола из пентоз равен 64%. Практический выход при перегонке древесины с соляной кислотой ниже теоретического и зависит от вида сахара и, таким образом, от исследуемой древесины. Однако данные о практическом выходе фурфурола, сообщаемые различными исследователями, противоречивы (от 73 до 91% для ксилозы и от 67 до 74% для арабинозы), и вследствие этого мнения о значении коэффициента пересчета фурфурола на пентозаны неоднозначны. Теоретический коэффициент пересчета (отношение молекулярной массы пентоз, равной 132, к молекулярной массе фурфурола, равной 96) составляет 1,375. Практический коэффициент пересчета должен зависеть от соотношения звеньев ксилозы и арабинозы в пентозанах анализируемого сырья [28]. Если принять, что пентозаны в основном состоят из ксилана, который дает практический выход фурфурола 88% [30], эмпирический коэффициент пересчета составит $1{,}375 \cdot 100/88 = 1{,}563$. Учитывая более низкий выход фурфурола из арабинозы, рекомендуют использовать более высокий коэффициент пересчета — от 1,71 до 1,88 [16]. Однако последние значения, по-видимому, слишком завышены.

Для получения сопоставимых результатов анализа рекомендуют [28] в каждом отдельном случае учитывать соотношение ксилозы и арабинозы в полисахаридах конкретного растительного сырья и для пересчета на пентозаны количество фурфурола умножать на коэффициент $К_ф = 1{,}375 \cdot 100/f$, где f — практический выход фурфурола, % от теоретического. Значения коэффициента Кф для некоторых видов древесины и другого растительного сырья приведены в табл. 2.1.

Исходя из данных табл. 2.1, можно принять коэффициент Кф для древесины хвойных пород равным в среднем 1,56, а для древесины лиственных пород—1,52. Отсутствие постоянного коэффициента пересчета при возможных колебаниях химического состава сырья одного и того же вида делает анализ недостаточно точным.

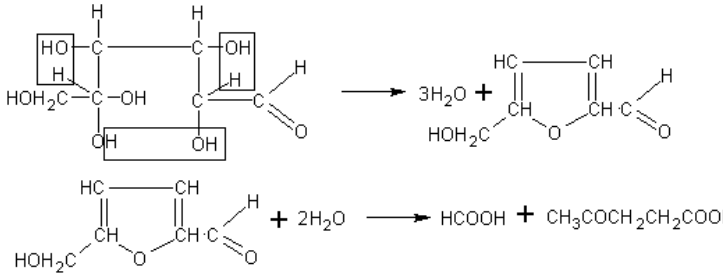
Еще одним источником ошибок служат побочные реакции, приводящие к образованию других летучих соединений, опре-

деляемых вместе с фурфуролом. Так, гексозаны в условиях

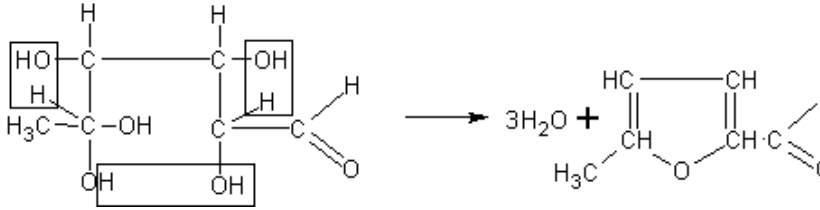
2.1. ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА Кф ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА ФУРФУРОЛА НА ПЕНТОЗАНЫ [28]

Растительная ткань	Массовая доля, % к абсолютно сухой ткани		Выход фурфу рола, % от теоре-тического	Кф
	ксилоза	Арабиноза		
Древесина:				
Ели	5,00	0,79	89,5	1,53
Сосны обыкновенной	5,05	1,62	88,4	1,55
Лиственницы	2,92	2,94	86,5	1,59
Кедра (сосны сибирской)	7,42	1.37	89,3	1,54
Пихты	4,36	1.52	88,1	1,56
Березы	24,15	0.88	90,5	1,52
Осины	12,83	0,73	90,3	1,52
Дуба	17,58	0,98	89,8	1,53
Бука	18,10	0,72	90.5	1,52
Кора:				
Осины	10,40	3,70	91,1	1,51
Ивы	7,68	0,84	89,9	1,53
Березы	13,40	4,00	88,4	1,55
Луб:				
Сосны	1.90	12,60	81,4	1,69
Ели	1,80	5,80	82,7	1,66
Тростник	21,02	2,08	90,0	1.53
Хлопчатник	14,22	1,22	89,2	1,54
Кукурузная кочерыжка	34.51	4,02	89,8	1,53
Подсолнечная лузга	15,79	4,17	88,7	1,55
Шелуха:				
Овсяная	32,77	3,24	90,0	1,53
Рисовая	15,60	2,04	89,7	1,53
Хлопковая	22,43	0,76	90,6	1.51

анализа гидролизуются до гексоз, которые, отщепляя воду, превращаются в гидроксиметилфурфурол (5-гидрокси-2-фуральдегид). Реакция его образования идет значительно медленнее, чем фурфурола, и начинается практически к концу отгонки фурфурола. Кроме того, гидроксиметилфурфурол нестоек и большей частью разлагается с образованием муравьиной и левулиновой кислот


3H2O +
+ 2H2O
HCOOH + CH3COCH2CH2COOH

Поэтому поправки на гидроксиметилфурфурол обычно не вводят. Звенья метилпентоз (например, рамнозы), входящих в состав макромолекул пентозанов, превращаются в метилфурфурол (5-метил-2-фуральдегид), который определяется вместе с фурфуролом.



Фурфурол, кроме пентоз, образуется также из звеньев уроновых кислот, входящих в состав ксиланов и полиуронидов (см. 2.7). Однако выход фурфурола из них намного меньше теоретического (33...45%) и при небольшом содержании полиуронидов в анализируемом материале поправку не вносят. При большом содержании полиуронидов следует уже вычитать поправку на фурфурол, образующийся из уроновых кислот. Для расчета поправки, %, массовую долю уроновых кислот, %, умножают на коэффициент, который, по данным различных исследователей, колеблется от 0,151 до 0,197.

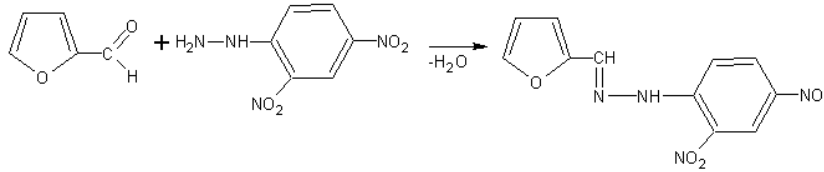
Дистиллят, получаемый при определении пентозанов, кроме того, содержит формальдегид, образующийся из лигнина, и другие карбонильные соединения, которые также могут вносить ошибки в результате определения.

2.6.2. Методы определения фурфурола

Содержание фурфурола в дистилляте при определении пентозанов в растительном сырье и с целью характеристики сырья в фурфурольном производстве можно определять гравиметрическими (весовыми), титриметрическими (объемными) фотоколориметрическими, спектрофотометрическими и хроматографическими методами.

Сначала в анализе древесины для определения фурфурола были предложены гравиметрические методы, основанные на осаждении фурфурола в виде его производных. Для осаждения применяли флороглюцин, барбитуровую и тиобарбитуровую кислоты, фенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин и др Гравиметрические методы несколько точнее титриметрических методов, но точность их также довольно относительна, так как применяемые для осаждения фурфурола реаген-

ты дают осадки с другими альдегидами, осадки частично раство-
ряются в воде, масса и состав осадков зависят от условий осаждения. Реакции не всегда идут стехиометрически. Все это требует внесения соответствующих поправок и использования для расчетов эмпирических таблиц или формул, которые для смесей моносахаридов становятся менее точными. Из всех испытанных реагентов для осаждения фурфурола наилучшим признали 2,4-динитрофенилгидразин. Реакция с фурфуролом при действии избытка реагента идет стехиометрически с образованием красного кристаллического осадка фурил-2,4-динитрофенилгидразона



При расчете вносят поправку на растворимость осадка. Однако этот метод, как все остальные гравиметрические методы, требует длительного времени анализа. Поэтому гравиметрические методы постепенно были вытеснены титриметрическими методами, которые, хотя и являются несколько менее точными, значительно проще и выполняются быстрее.

Из титриметрических методов наибольшее распространение получил бромид-броматный метод. Этот метод основан на определении расхода брома на реакцию с фурфуролом при обработке дистиллята, содержащего фурфурол, избытком бромид-броматного раствора.

В кислой среде выделяется бром по реакции

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \rightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

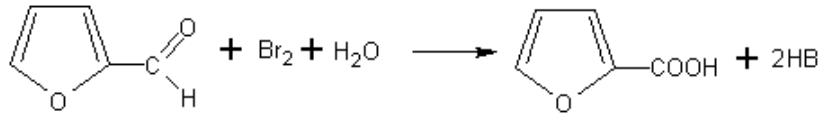
Бром взаимодействует с фурфуролом, а избыток брома определяют иодометрическим титрованием, т. е, добавляют иодид калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия

$$Br_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KBr$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

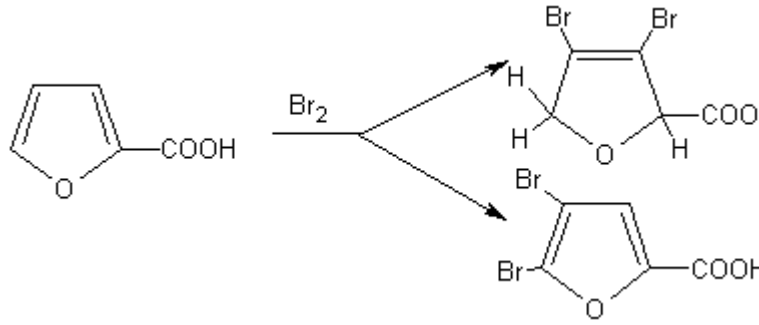
Взаимодействие фурфурола с бромом зависит от продолжительности обработки. Экспериментально установлено, что в течение 1 ч при комнатной температуре одна молекула фур-

фурола реагирует с четырьмя атомами брома, тогда как в течение 5 мин расходуется только два атома брома. Таким образом, реакция фурфурола с бромом идет в две стадии с разной скоростью.

Как показали исследования, проведенные на кафедре химии древесины и целлюлозы ЛТА [15], более стабильные результаты получаются при продолжительности обработки дистиллята бромид-броматным раствором в течение 1 ч, причем в первой быстрой стадии (5 мин) происходит преимущественно окисление фурфурола бромом в 2-фуранкарбоновую (пирослизевую) кислоту



Во второй более медленной стадии (до 1 ч) происходит бромирование этой кислоты, причем, по-видимому, образуются и продукты присоединения брома и продукты замещения



Стабильность скорости реакции на первой стадии можно повысить, если проводить ее при пониженной температуре (от 0 до 2°С в соответствии со стандартным методом TAPPI T 223).

По расходу брома находят массу фурфурола в дистилляте и с помощью коэффициента Кф (см. 2.6.1) пересчитывают фурфурол на пентозаны. На ход реакции фурфурола с бромом, кроме температуры и продолжительности, влияет концентрация реагентов в реакционной смеси (избыток бромида и бромата калия, концентрация HC1), присутствие катализатора и др.

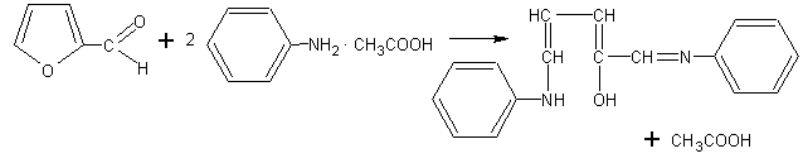
В качестве катализатора рекомендовали добавлять молибдат аммония, но позднее показали, что он не оказывает влияния на ход реакции и от его применения отказались. В отношении оптимальной температуры проведения реакции (0°С или комнатная) и продолжительности обработки мнения исследователей, несмотря на многочисленные работы в этой области, до сих пор расходятся. Поэтому для получения сравнимых ре-

зультатов необходимо строго соблюдать прописи методик.

Считают, что бромид- броматный метод дает удовлетворительные
результаты при массовой доле пентозанов в древесине не менее 5% [30].

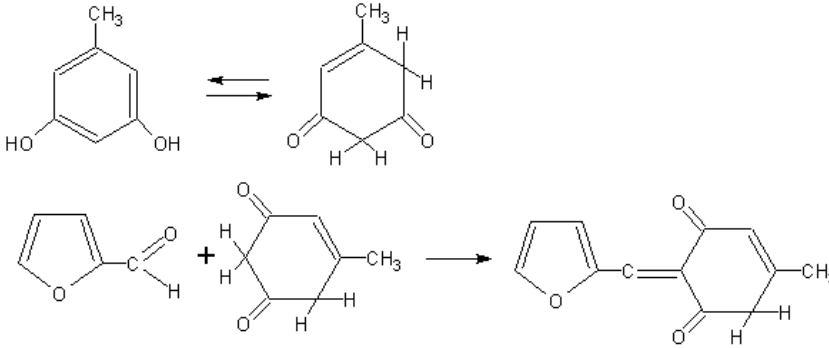
В последнее время в практике анализа древесины и особенно технических целлюлоз с малым содержанием пентозанов широко применяют фотоколориметрические и спектрофотометрические методы определения фурфурола.

Фотоколориметрические методы основаны на цветных реакциях фурфурола. Из множества фенолов и ароматических аминов, дающих цветные реакции с фурфуролом, нашли применение анилинацетат и орсин (5-метилрезорцин). Анилинацетат дает с фурфуролом малиновое окрашивание, в результате образования окрашенного продукта по реакции



Однако анилинацетат недостаточно стоек, образующийся окрашенный продукт чувствителен к действию света, а интенсивность окраски зависит от продолжительности стояния раствора и температуры. Поэтому анилинацетат используют главным образом для качественной реакции на фурфурол при определении конца перегонки.

Орсиновый метод позволяет получать более точные и воспроизводимые результаты. Окрашенный (голубой) продукт образуется при взаимодействии фурфурола с таутомерной кетонной формой 5-метилрезорцина по предлагаемой реакции



Интенсивность окраски раствора (оптическую плотность) определяют на фотоэлектрическом колориметре с красным све-

тофильтром или на спектрофотометре при длине волны 630 нм
и по градуировочному графику находят содержание пентозанов. Градуировочный график строят по данным для чистого фурфурола или чистой ксилозы.

Гидроксиметилфурфурол, реагируя с орсином, дает комплекс с максимумом поглощения при длине волны 390 нм, но его присутствие несколько снижает интенсивность поглощения комплекса орсина с фурфуролом.

Спектрофотометрические методы основаны на способности фурфурола поглощать ультрафиолетовые лучи (λ_{max} = 278 нм). На УФ-спектрофотометре определяют оптическую плотность дистиллята, содержащего фурфурол, при этой длине волны. Расчет производят по градуировочному графику, построенному по данным для чистого фурфурола или для чистой ксилозы (после перегонки с 12...13%-ной соляной кислотой). Применение этих методов наиболее целесообразно при анализе технических целлюлоз (см. 3.2.9).

Хроматографические методы считаются наиболее точными. При хроматографическом анализе фурфурола используют методы колоночной хроматографии, хроматографии на бумаге и в тонких слоях, газовой и газожидкостной хроматографии [25]. Эти методы применяют в основном при анализе продуктов гидролизных производств и в научных исследованиях.

2.6.3. Определение пентозанов бромид-броматным полумикрометодом

Этот метод [13] является модификацией первоначального бромид-броматного метода [16]. Перегонку фурфурола проводят в аппарате уменьшенных размеров (рис. 2.6), состоящем из круглодонной колбы 1 вместимостью 50 см^3, двухшарикового дефлегматора 2, градуированной капельной воронки 3 вместимостью 50 см^3, шарикового холодильника 4, расположенного вертикально, и градуированного приемника 5 вместимостью 100 см^3 с гидравлическим затвором. Все части аппарата соединены шлифами.

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок массой 0,1 г помещают в колбу, добавляют пипеткой 20 см^3 13%-ного раствора HCI, присоединяют дефлегматор, капельную воронку, холодильник и приемник, в гидравлический затвор которого наливают несколько капель 13%-ного раствора HCI. Нагревание колбы проводят на воздушной бане (или электрической плитке) таким образом, чтобы скорость перегонки составляла 1 см^3

дистиллята в минуту. По мере отгонки 5 $см^3$ дистиллята в колбу

из капельной воронки добавляют 5 см^3 13%-ного раствора HCl. Отгоняют примерно 50 см^3 дистиллята, проверяя конец отгонки фурфурола по цветной реакции с анилинацетатом.

Выполнение цветной реакции. Каплю дистиллята наносят на фильтровальную бумагу. Из капельницы наносят каплю раствора анилинацетата так, чтобы две капли сомкнулись краями. При наличии фурфурола на границе капель появляется малиновое окрашивание. К концу перегонки для получения четкой цветной реакции бумагу с нанесенными каплями осторожно нагревают (подсушивают) над плиткой. В отсутствие фурфурола не должно появляться розового окрашивания.

Отогнанный дистиллят переносят в мерную колбу на 100 см^3, доводят объем до метки 13%-ным раствором HCl, закрывают мерную колбу притертой пробкой и тщательно перемешивают. После этого определяют в дистилляте фурфурол бромид-броматным методом. Отбирают пипеткой 25 см^3 дистиллята в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой. Добавляют мерным цилиндром 75 см^3 дистиллированной воды и из бюретки 5 см^3 бромид-броматного раствора концентрацией ($KBr + 1/5KBrO_3$) 0,05 моль/дм^3, закрывают колбу пробкой, перемешивают содержимое и оставляют стоять 1 ч в темноте. Затем к реакционной смеси мерным цилиндром добавляют 5 см^3 (избыток) 10%-ного раствора KI, закрывают колбу пробкой, перемешивают и через 10 мин оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,05 моль/дм^3 с крахмалом в качестве индикатора. Сначала титруют без добавления крахмала до соломенно-желтого цвета, затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титровать по каплям до перехода раствора из темно-синего в бесцветный. Таким же образом проводят контрольное определение, используя вместо дистиллята 13%-ный раствор HC1.

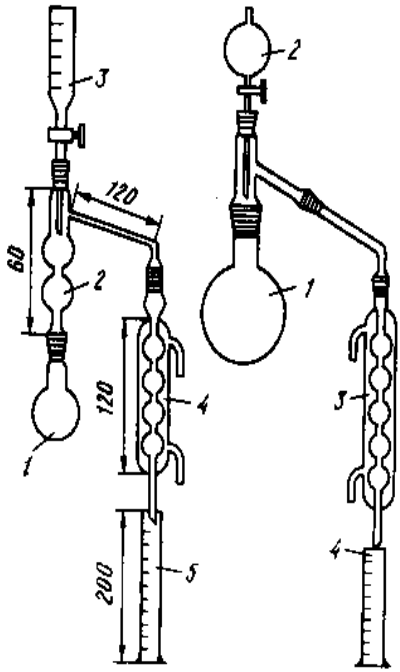


Рис. 2.6. Аппарат для определения пентозанов полумикрометодом

Рис. 2.7. Аппарат для определения пентозанов

Для дистиллята и контрольного раствора проводят по два параллельных титрования, результаты которых должны различаться не более чем на 0,05 $см^3$, и для расчета берут среднее значение.

Выход фурфурола, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$F = \frac{(a - b) \cdot 100 \cdot 0{,}0012}{25g} \cdot 100,$$

где a — расход на контрольное титрование раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, $см^3$; b — расход на титрование дистиллята раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, $см^3$; 0,0012 — масса фурфурола, соответствующая 1 $см^3$ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Для пересчета фурфурола на пентозаны найденный результат для древесины хвойных пород умножают на коэффициент 1,56 и 1,52 для древесины лиственных пород.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,2%.

Раствор анилинацетата. Смешивают равные объемы свежеперегнанного анилина и дистиллированной воды и к полученной смеси добавляют ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

2.6.4. Определение пентозанов модифицированным бромид-броматным методом

Перегонку фурфурола ведут в стеклянном аппарате (рис. 2.7), состоящем из круглодонной колбы для перегонки (колбы Вюрца) 1 вместимостью 500 $см^3$, насадки с вмонтированной капельной воронкой 2, вертикально расположенного шарикового холодильника 3 для конденсации паров и градуированного приемника (мерного цилиндра или мензурки) 4 для сбора дистиллята. Все части аппарата соединены шлифами.

Методика анализа (в соответствии со стандартом TAPPI T 223). Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г помещают в колбу для перегонки и добавляют 100 $см^3$ 12%-ного раствора HC1. На колбе должна быть метка, соответствующая указанному объему кислоты. Перегонную колбу соединяют с капельной воронкой и холодильником. Колбу нагревают электрическим колбонагревателем. Приемник дистиллята вместимостью 500 $см^3$ помещают в баню со льдом. Ведут перегонку со скоростью 50 $см^3$ за 15 мин. Во время перегонки кран

капельной воронки устанавливают таким образом, чтобы при непрерывном добавлении кислоты в перегонной колбе сохранялся постоянный первоначальный уровень. Собирают 300 $см^3$ дистиллята. Конец перегонки лучше проверить по цветной реакции с анилинацетатом, как указано выше (см. 2.6.3).

Переносят дистиллят в колбу вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой. Остатки дистиллята из приемника смывают 50 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляют в колбу 250 г толченого льда, приготовленного из дистиллированной воды. После снижения температуры содержимого колбы до 0°С добавляют из бюретки 20 $см^3$ раствора бромид-бромата концентрацией ($КВг + 1/5КВгО_3$) 0,2 моль/$дм^3$, слегка перемешивают, закрывают колбу пробкой и оставляют реакционную смесь стоять точно 5 мин. Затем открывают пробку, добавляют мерным цилиндром 10 $см^3$ 10%-ного раствора KI, снова закрывают колбу пробкой и встряхивают для поглощения паров брома. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/$дм^3$ с крахмалом в качестве индикатора (см. 2.6.3). Параллельно таким же образом проводят контрольное титрование, используя вместо дистиллята смесь, состоящую из 270 $см^3$ 12%-ного раствора HCl и 80 $см^3$ дистиллированной воды.

Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{0{,}0075(a - b)}{g} \cdot 100 - 1{,}0,$$

где a — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ при контрольном титровании, $см^3$; b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ на титрование дистиллята, $см^3$; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г; фактор 0,0075 = 0,0048·1,375/0,88, здесь 0,0048 — масса фурфурола в граммах, соответствующая 1 $см^3$ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, 1,375 — теоретический коэффициент пересчета фурфурола на пентозаны, 0,88 — поправка на неполный выход фурфурола из пентозанов; из полученного результата вычитают 1,0% — поправку на образующийся гидроксиметилфурфурол.

Примечание. Поправку на гидроксиметилфурфурол, равную 1,0%, следует считать лишь приближенной, так как выход гидроксиметилфурфурола из гексозанов колеблется у разных видов растительного сырья.

2.6.5. Определение пентозанов фотоколориметрическим методом с орсиновым реагентом

Перегонку фурфурола проводят в аппарате, описанном выше (см. 2.6.4).

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок (массой 1 г для образцов древесины с ожидаемой массовой долей пентозанов до 10% и 0,5 или 0,3 г — с ожидаемой массовой долей пентозанов, соответственно, от 10 до 20% или свыше 20%) помещают в колбу для перегонки. Вносят 20 г хлорида натрия и добавляют мерным цилиндром 100 $см^3$ 13%-ного раствора HCI. Колбу нагревают на электрическом колбонагревателе (или в глицериновой бане с температурой 164... 166°С, помещая установку в вытяжной шкаф). Отгонка дистиллята должна происходить со скоростью 30 $см^3$ в течение 10 мин. Дистиллят собирают в мензурку или мерный цилиндр, помещенный в баню с ледяной водой. После отгонки каждых 30 $см^3$ дистиллята из капельной воронки в перегонную колбу добавляют по 30 $см^3$ 13%-ного раствора HCl. Собирают примерно 225 $см^3$ дистиллята. Конец отгонки фурфурола следует проверить по цветной реакции с анилинацетатом (см. 2.6.3).

По окончании перегонки дистиллят из приемника переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, ополаскивают приемник небольшим количеством 13%-ного раствора HC1 и доводят объем дистиллята в колбе до метки той же кислотой. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают содержимое.

В отдельных случаях при очень высокой массовой доле пентозанов в растительном сырье требуется отгонять более 250 $см^3$ дистиллята. Тогда для подготовки дистиллята к последующему анализу используют мерную колбу на 500 $см^3$.

Из полученного раствора отбирают пипеткой пробу 5 $см^3$ в мерную колбу на 50 $см^3$ с притертой пробкой; пипеткой с грушей добавляют 25 $см^3$ орсинового реагента, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают содержимое. Затем колбу с реакционной смесью выдерживают в термостате при температуре (20±0,5)°С в течение 50 мин. Доливают до метки 95%-ный этанол, перемешивают, слегка охлаждают, выдерживают колбу в термостате при (20±0,5)°С в течение 15 мин и после этого при необходимости добавляют до метки дополнительное небольшое количество этанола. Аналогичным образом готовят параллельную пробу и контрольную. В контрольной пробе вместо 5 $см^3$ дистиллята используют отмеренные пипеткой 5 $см^3$

13%-ного раствора HC1. Интервал между пробами должен

составлять 3...4 мин, причем контрольную пробу готовят первой.

Раствор из подготовленной пробы заливают в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм и закрывают ее крышкой. Определяют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 630 нм. Контрольную пробу используют в качестве раствора сравнения. По полученному показателю оптической плотности D с помощью градуировочного графика находят массу пентозанов в каждой параллельной пробе и берут среднее значение.

Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой навеске древесины, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{m}{g \cdot 1000} \cdot 100,$$

где m — масса пентозанов в дистилляте, найденная по градуировочному графику, мг; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

За результат определения принимается среднее арифметическое значение, полученное при фотометрировании двух параллельных проб. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,5%.

Приготовление орсинового реагента. Навески орсина массой 0,400±0,025 г и хлорида железа(Ш) ($FeCl_3$-$6H_2O$) массой 0,5 г растворяют в мерной колбе на 1 $дм^3$ в соляной кислоте концентрацией (HCl) (9,5±0,05) моль/$дм^3$ доведением до метки. Срок хранения реагента в холодильнике в темной бутыли не более 3 нед.

Построение градуировочного графика. Готовят эталонный раствор ксилозы, содержащий (2,2727 ± 0,0001) г безводной чистой ксилозы в 1 $дм^3$ 13%-ного раствора HC1. Растворение проводят в мерной колбе доведением кислотой до метки. Безводную ксилозу получают высушиванием при 60°С в вакуумном сушильном шкафу.

Отбирают пипетками десять проб эталонного раствора ксилозы следующего объема: 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 и 50 $см^3$, что соответствует массе пентозанов для каждой пробы 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 100 мг. Так, для получения пробы, соответствующей 10 мг пентозанов, требуется отобрать 10·1000/0,88·2,2727 = 5 $см^3$ эталонного раствора (где 0,88 — коэффициент пересчета безводной ксилозы в пентозаны).

Из каждой отобранной пробы эталонного раствора отгоняют фурфурол и определяют его содержание в дистилляте. Отгонку

и определение оптической плотности дистиллята производят в
условиях проведения анализа древесины (или технической

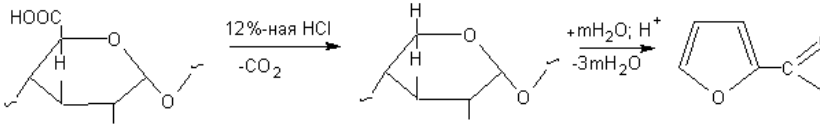
целлюлозы). На основании средних данных фотометрирования при нескольких параллельных определениях (пять-шесть) для каждой пробы строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу пентозанов в пробе (мг), а по оси ординат — оптическую плотность. Градуировочный график проверяют при замене прибора (фотоэлектроколориметра или спектрофотометра) или орсина.

При замене орсина для проверки графика достаточно проанализировать свежеприготовленный раствор ксилозы, масса которой соответствует 100 мг пентозанов. По полученному значению оптической плотности находят поправочный коэффициент $k = D/D_1$, где D — значение оптической плотности, соответствующее 100 мг пентозанов, по градуировочному графику; D_1 — значение оптической плотности вновь приготовленной пробы дистиллята, соответствующей 100 мг пентозанов, полученное с новым раствором орсинового реагента. Рассчитанную по вышеприведенной формуле массовую долю пентозанов в процентах умножают на поправочный коэффициент.

2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИУРОНИДОВ

В состав кислых полисахаридов и полиуронидов древесины входят звенья двух гексуроновых кислот — D-глюкуроновой (главным образом в виде монометилового эфира) и D-галактуроновой. Звенья D-глюкуроновой кислоты преимущественно содержатся в полисахаридах гемицеллюлоз (различных глюкуроноксиланах), а звенья D-галактуроновой кислоты в виде галактуронанов (полигалактуроновых кислот) входят в состав пектиновых веществ.

Методы определения общего содержания уроновых кислот в древесине основаны на реакции декарбоксилирования под действием сильных минеральных кислот. Одновременно происходит гидролиз полисахаридов. Обычно используют 12...19%-ную соляную кислоту. Звенья уроновых кислот при этом превращаются в звенья пентоз, из которых в результате реакций гидролиза гликозидных связей и дегидратации образуется фурфурол



Выход фурфурола составляет только 35...40% от теоретического, что, вероятно, объясняется образованием из глюкуро-

ноксиланов при гидролизе сначала альдобиуроновой кислоты,
в которой уроновая кислота связана с молекулой ксилозы. Альдобиуроновые кислоты гидролизуются дальше с образованием составляющих сахаров уже значительно труднее.

Дальнейший анализ сводится к определению образовавшегося диоксида углерода гравиметрическими или титриметрическими методами. Во всех методах диоксид углерода поглощают щелочами и по количеству поглощенного диоксида углерода рассчитывают массовую долю уроновых кислот в древесине.

Для количественного определения CO_2 предложены различные методы: поглощение CO_2 аскаритом (волокнистый асбест, пропитанный расплавленным гидроксидом натрия) или же раствором гидроксида калия в приборах для поглощения газов (спиральных или грушевидных) с последующим гравиметрическим определением — взвешиванием прибора-поглотителя до и после опыта; поглощение CO_2 растворами гидроксида бария или натрия с последующим титрованием избытка щелочи и др. Для анализа разработан ряд методов, в том числе микро- и полумикрометодов, и конструкций установок [16, 30]. Из сферы реакции CO_2 удаляют с помощью азота или воздуха, очищенного от CO_2.

Обработку древесины соляной кислотой обычно проводят в реакционной колбе, нагреваемой масляной или глицериновой баней, при температуре 140...145°С.

При проведении реакции декарбоксилирования следует учитывать возможное присутствие в исследуемом материале карбонатов. С этой целью рекомендуют проводить предварительное нагревание реакционной смеси при температуре бани 70°С (более высокая температура уже может вызвать частичное декарбоксилирование) в течение 10...15 мин [30].

Реакция декарбоксилирования уроновых кислот 12...13%-ным раствором HCl обычно заканчивается через 4 ч. Применение 19%-ного раствора HCl снижает необходимую продолжительность обработки, но одновременно приводит к некоторому увеличению выхода диоксида углерода из других источников, помимо уроновых кислот. Опытным путем установили, что для декарбоксилирования уроновых кислот в этих условиях требуется примерно 200 мин, для компенсации ошибок из-за постороннего CO_2 рекомендуют обработку продолжительностью 140...160 мин.

Все методы определения выхода CO_2 из древесины и другого растительного сырья, основанные на реакции декарбоксилирования, обычно дают завышенные результаты, так как диоксид

углерода частично образуется из гексоз при их разложении в

кислой среде, причем железо, переходящее при этом из древесины в гидролизат, служит катализатором этой реакции [5]. Выход диоксида углерода в результате разложения гексоз может достигать 0,2....0,3% от абсолютно сухой древесины. Следовательно, получение при анализе результатов в этих пределах не обязательно служит доказательством присутствия уроновых кислот. Однако установить точную поправку практически невозможно, и при малом содержании уроновых кислот метод становится неточным.

Зная общую массовую долю уроновых кислот в древесине, найденную по реакции декарбоксилирования (см. 2.7.1), и долю уроновых кислот, входящих в виде полигалактуронанов в состав пектиновых кислот (см. 2.7.2), по разности можно рассчитать массовую долю звеньев уроновых кислот, входящих в состав полисахаридов гемицеллюлоз.

Для раздельного определения в растительном сырье глюкуроновой и галактуроновой кислот используют гидролиз растительной ткани с последующим анализом гидролизатов методами бумажной хроматографии, электрофореза на бумаге или газожидкостной хроматографии [5, 24, 27].

При определении звеньев уроновых кислот (COOH-групп у 6-го атома углерода) в технической и окисленной целлюлозах учитывают поправку на образование диоксида углерода из самой целлюлозы. Кинетика выделения CO_2 из звеньев уроновых кислот и самой целлюлозы различна, что и позволяет отличить одну реакцию от другой. Из уроновых кислот CO_2 образуется с большой первоначальной скоростью, которая постепенно снижается до нуля. Из целлюлозы же CO_2 образуется медленно, сохраняя постоянную скорость реакции на протяжении длительного времени. Таким образом, форма кривой скорости реакции может служить признаком присутствия или отсутствия групп уроновых кислот в целлюлозе. Уистлер и Невел разработали метод и прибор для определения уроновых кислот в целлюлозе с гравиметрическим определением CO_2 после поглощения его аскаритом. Для внесения поправки на образование CO_2 из целлюлозы в аналогичных условиях проводят обработку чистой хлопковой целлюлозы [16].

2.7.1. Определение уроновых кислот полумикрометодом Беркера

Метод основан на обработке древесины 19%-ной соляной кислотой с поглощением CO_2 раствором гидроксида натрия и последующим титрованием его избытка соляной кислотой. Для

того чтобы карбонат натрия не мешал установлению точки эквивалентности, добавляют раствор хлорида бария

$$CO_2 + 2NaOH \leftrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + \downarrow BaCO_3$$

Анализ проводят в стеклянном аппарате (рис. 2.8), состоящем из двугорлой остродонной колбы (колбы Цейзеля) 1 вместимостью 50 см^3, снабженной капилляром 2, доходящим до дна колбы, и обратным шариковым холодильником 3. В верхней части холодильника имеется ловушка 4, заполненная гранулированным цинком (для улавливания паров соляной кислоты). Ловушка соединена с поглотителем 5. Все части аппарата соединены шлифами и стянуты пружинами. Во время работы аппарата через него пропускают из газометра ток азота или воздуха, освобожденного от диоксида углерода. Скорость потока газа через капилляр регулируют краном и дополнительным зажимом, установленным на резиновом шланге, соединяющем капилляр с газометром через систему очистки газа.

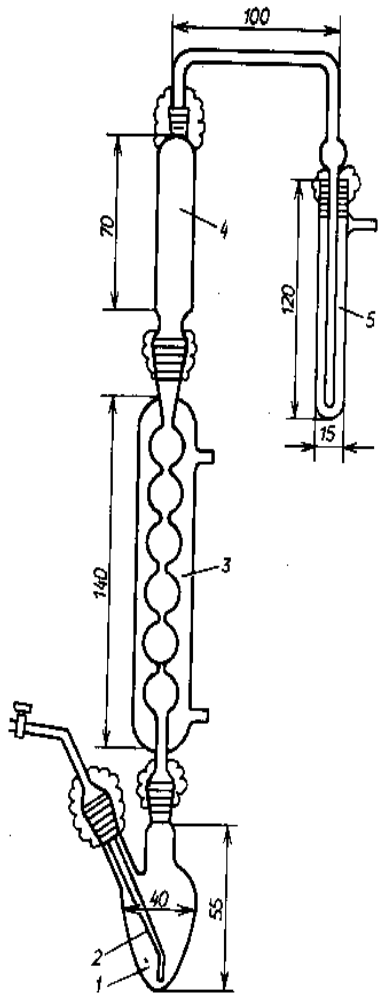


Рис 2.8. Аппарат для определения уроновых кислот полумикрометодом Беркера

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок массой 0,2...0,3 г помещают в реакционную колбу и добавляют пипеткой 3 см^3 19%-ного раствора HCI. Через установку в течение 10 мин пропускают ток азота для удаления CO^2 из установки. Затем в поглотитель пипеткой вливают 5см^3 раствора гидроксида натрия концентрацией (NaOH) 0,25 моля/дм^3, присоединяют поглотитель и устанавливают ток азота со скоростью один пузырек в 2...3 с.

Под реакционную колбу ставят предварительно нагретую до 145°С баню со сплавом Вуда, причем уровень сплава должен быть примерно на 2,5 мм ниже уровня жидкости в колбе. Нагревание колбы при температуре бани 145°С продолжают 2,5 ч. Затем баню убирают и еще 10 мин пропускают азот со скоростью 2...3 пузырька в секунду. После этого поглотитель отсоединяют, содержимое его выливают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ с притертой пробкой, тщательно смывают остатки раствора дистиллированной водой (5 раз по 5 $см^3$), присоединяя промывную воду к раствору в колбе. Добавляют в колбу 2 $см^3$ 10%-ного раствора $BaCl_2$ и 2 капли раствора фенолфталеина. Оттитровывают избыток щелочи соляной кислотой с концентрацией (HC1) 0,1 моль/$дм^3$ (титрование рекомендуется проводить в атмосфере азота) до обесцвечивания фенолфталеина. Аналогично проводится контрольный опыт (без навески).

Массовую долю уроновых кислот, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$U = \frac{(a - b) \cdot 0{,}0097}{g} \cdot 100,$$

где а — расход на титрование раствора HC1 концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ в контрольном опыте, $см^3$; b — расход на титрование раствора HC1 концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ в рабочем опыте, $см^3$; 0,0097 — масса уроновых кислот, соответствующая 1 $см^3$ раствора HCI концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, г; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

2.7.2. Пектиновые вещества и методы их определения

В древесине в срединной пластинке пектиновые вещества присутствуют преимущественно в нерастворимой форме, т. е. в виде протопектина. В состав комплекса протопектина входят галактуронаны (пектиновая кислота, рамногалактуронаны), арабинаны и галактаны, частично связанные между собой химическими связями. Нерастворимость протопектина в воде обусловлена образованием карбоксильными группами галактуронанов солей кальция и магния, с возникновением поперечных мостиков между цепями. Поэтому для извлечения пектиновых веществ из древесины вместо экстрагирования водой применяют обработку горячими растворами оксалата или цитрата аммония,

приводящую к разрушению этих мостиков в результате обменной реакции с образованием нерастворимых солей — оксалатов или цитратов кальция и магния.

Для количественного определения полиуронидной части пектиновых веществ можно использовать гравиметрический кальций-пектатный метод, основанный на гидролизе сложноэфирных групп пектиновой кислоты (групп метиловых эфиров) под действием гидроксида натрия, в результате чего пектиновая кислота превращается в полигалактуроновую кислоту, называемую пектовой кислотой, с последующим осаждением из раствора пектата кальция [28].

Кальций-пектатный метод имеет ряд недостатков [20]: неполное осаждение полиуроновых кислот при одновременном осаждении нейтральных полисахаридов; невозможность определения всех составляющих комплекса пектиновых веществ, т. е. не только его полиуронидной, но и нейтральной части; большая длительность анализа.

Для одновременного количественного определения массовой доли в древесине и состава пектиновых веществ предложен спектрофотометрический метод, позволяющий с помощью о-толуидинового реагента определять полиуроновые кислоты (галактуронаны), гексозаны и пентозаны непосредственно в растворе без осаждения [20]. Метод основан на извлечении пектиновых веществ раствором цитрата аммония с последующим гидролизом полиуронидов и полисахаридов серной кислотой и определением образовавшихся моносахаридов (пентоз, гексоз) и галактуроновой кислоты с о-толуидиновым реагентом. Образующиеся окрашенные соединения определяют спектрофотометрическим методом. В работе [20] установлены оптимальные условия анализа (извлечения пектиновых веществ и их гидролиза), которые и приводятся в изложенной ниже методике (см. 2.7.3). Для нахождения моносахаридного состава нейтральных полисахаридов комплекса пектиновых веществ можно использовать хроматографический анализ (см. 2.8.7).

2.7.3. Определение пектиновых веществ спектрофотометрическим методом с о-толуидиновым реагентом

Методика анализа. Навеску измельченной древесины или другого растительного сырья (после обессмоливания этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью) массой около 1 г помещают в грушевидную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ 1%-ного раствора цитрата аммония и ки-

пятят с обратным холодильником на электрической плитке в течение 1 ч. Полученный раствор отфильтровывают горячим через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром (или через стеклянный пористый фильтр) в мерную колбу на 100 $см^3$. Попавшие на фильтр частицы древесины смывают новой порцией (40 $см^3$) 1%-ного раствора цитрата аммония и повторяют обработку. Остаток древесины в колбе и на фильтре промывают небольшим объемом горячей дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к раствору в мерной колбе. После охлаждения колбы с раствором до 20°С его объем доводят до метки (100$см^3$) дистиллированной водой.

Для проведения гидролиза полиуронидов и полисахаридов отбирают пипеткой 5 $см^3$ раствора пектиновых веществ в круглодонную колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют пипеткой 5 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$, вносят стеклянные «кипятильники» (запаянные с одного конца кусочки капиллярной трубки) и кипятят с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Гидролизат охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют равным объемом (10 $см^3$) раствора карбоната натрия концентрацией (l/2Na_2CO_3) 2 моль/$дм^3$. Нейтрализацию из-за сильного вспенивания проводят в высокой пробирке (или цилиндре). Можно нейтрализовать не весь, а только часть гидролизата, достаточную для последующего анализа (например, к 2 $см^3$ гидролизата добавляют 2 $см^3$ раствора карбоната натрия).

Для проведения анализа углеводных компонентов в пробирку с конусом типа П4 вместимостью 10 $см^3$ пипеткой вносят 0,5 $см^3$ нейтрализованного гидролизата, добавляют пипеткой 4 $см^3$ о-толуидинового реагента (ОТР) и перемешивают содержимое. Параллельно в другой пробирке готовят раствор сравнения (0,5 $см^3$ дистиллированной воды и 4 $см^3$ ОТР). Обе пробирки нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Затем пробирки охлаждают до комнатной температуры, переливают растворы в кюветы с толщиной слоя 1 $см^3$ и на спектрофотометре измеряют оптические плотности раствора при аналитических длинах волн 365, 385 и 630 нм, используя в качестве раствора сравнения смесь воды и ОТР. В такой же кювете измеряют оптическую плотность контрольного раствора — нейтрализованного гидролизата, разбавленного в 9 раз для учета разбавления при анализе с ОТР (с этой целью к 0,5 $см^3$ нейтрализованного гидролизата добавляют 4 $см^3$ дистиллированной воды) при длинах волн 365 и 385 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

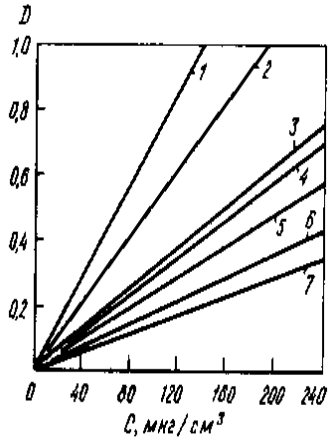


Рис. 2.9. Градуировочные графики для определения галактуроновой кислоты, пентоз и гексоз спектрофотометрическим методом с о-толуидиновым реагентом:
1 — ксилоза при 385 им; 2 — ксилоза при 365 им; 3 — глюкоза при 385 нм; 4 — галактуроновая кислота при 365 нм; 5 — глюкоза при 365 нм; 6 — глюкоза при 630 нм; 7 — галактуроновая кислота при 385 нм

Для расчета коэффициентов поглощения строят градуировочные графики для используемого спектрофотометра по растворам чистых сахаров (рис. 2.9).

При расчете концентраций в исследуемом растворе галактуроновой кислоты, пентоз и гексоз используют значения оптической плотности при 365, 385 и 630 нм за вычетом значений оптической плотности контрольного раствора. Сначала находят концентрацию гексоз по оптической плотности при 630 нм, пользуясь коэффициентом поглощения, который определяют по градуировочному графику, построенному по чистой глюкозе (см. рис. 2.9, прямая 6). Затем для расчета концентраций галактуроновой. кислоты и пентоз из значений оптической плотности исследуемого раствора, измеренных при длинах волн 365 и 385 нм, вычитают значения оптической плотности, обусловленные поглощением гексоз. Последние определяют по найденной концентрации гексоз, пользуясь градуировочными графиками, построенными для этих длин волн по чистой глюкозе (см. рис. 2.9, соответственно прямые 5 и 3). При дальнейшем расчете концентраций галактуроновой кислоты и пентоз используют уравнения Фирордта для количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем. Коэффициенты для этих уравнений рассчитывают с помощью градуировочных графиков, построенных для длин волн 365 и 385 нм по чистым галактуроновой кислоте и ксилозе (рис. 2.9, прямые 4, 7, 2, 1).

Вывод уравнений и расчет коэффициентов.
В применении к анализируемому раствору сахаров уравнения Фирордта будут иметь вид

$$D_{365} = \varepsilon_{ксu}^{365} c_1 d + \varepsilon_{галу}^{365} c_2 d,$$

$$D_{385} = \varepsilon_{ксu}^{385} c_1 d + \varepsilon_{галу}^{385} c_2 d,$$

где D_{365} и D_{385} - оптические плотности анализируемого раствора

при длинах волн 365 и 385 нм за вычетом поглощения гексоз; c_1 и c_2 — концентрации соответственно пентоз и галактуроновой кислоты, мкг/см^3; $\varepsilon_{кси}^{365}, \varepsilon_{кси}^{385}, \varepsilon_{галу}^{365}, \varepsilon_{галу}^{385}$. — коэффициенты поглощения продуктов реакции с ОТР пентоз и галактуроновой кислоты при длинах волн 365 и 385 нм; d — толщина кюветы, см, d= 1 см.

Решая систему двух уравнений, получают уравнения для расчета концентрации, мкг/см^3, пентоз

$$c_1 = AD_{385} - BD_{365}$$

и галактуроновой кислоты

$$c_2 = CD_{365} - ED_{385}$$

где соответствующие коэффициенты (при d=l см) будут равны

$$A = \frac{\varepsilon_{галу}^{385}}{\varepsilon_{кси}^{385}\varepsilon_{галу}^{365} - \varepsilon_{кси}^{365}\varepsilon_{галу}^{385}};$$

$$B = \frac{\varepsilon_{галу}^{365}}{\varepsilon_{кси}^{385}\varepsilon_{галу}^{365} - \varepsilon_{кси}^{365}\varepsilon_{галу}^{385}};$$

$$C = \frac{\varepsilon_{кси}^{385}}{\varepsilon_{кси}^{385}\varepsilon_{галу}^{365} - \varepsilon_{кси}^{365}\varepsilon_{галу}^{385}};$$

$$E = \frac{\varepsilon_{кси}^{365}}{\varepsilon_{кси}^{385}\varepsilon_{галу}^{365} - \varepsilon_{кси}^{365}\varepsilon_{галу}^{385}}.$$

Расчет массовой доли пектиновых веществ.
После расчета концентрацией, мкг/см^3, галактуроновой кислоты $c_2(C_{галу})$, пентоз $c_1(c_{пентоз})$ и гексоз ($c_{гексоз}$). рассчитывают массы полисахаридов и полиуронидов с учетом общего объема раствора (100 см^3) пектиновых веществ, разбавлений n при гидролизе (n=2) и нейтрализации (n=2) и коэффициентов пересчета моносахаридов в полисахариды (соответственно, для гексуроновых кислот 0,907, пентоз 0,88 и гексоз 0,90):

$$Галактуронан = c_{галу} \cdot 400 \cdot 0{,}907 \cdot 10^{-6}\ г,$$

$$Пентозаны = c_{пентоз} \cdot 400 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}\ г,$$

$$Гексозаны = c_{гексоз} \cdot 400 \cdot 0{,}90 \cdot 10^{-6}\ г,$$

Затем рассчитывают общую массу пектиновых веществ как

сумму масс всех полисахаридов и полиуронидов

$$m_{об} = галактуронан + пентозаны + гексозаны$$

Массовую долю пектиновых веществ $X_{пв}$, % к исходной (необессмоленной) абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$Хпв = \frac{m_{пв}}{g} Кэ100,$$

где $m_{пв}$ — масса пектиновых веществ, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем (см. 2.4.1).

Приготовление о-толуидинового реагента (ОТР). Смешивают 150 см^3 ледяной уксусной кислоты, 60 см^3 свежеперегнанного над цинковой пылью о-толуидина, 50 г лимонной кислоты, 0,75 г тиокарбамида и 5 г ортоборной кислоты в мерной колбе на 500 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и хранят в темной посуде в холодильнике (при 0°С).

Построение градуировочных графиков. Готовят по пять растворов чистых сахаров (галактуроновой кислоты, ксилозы и глюкозы) концентрацией 40, 80, 120, 160 и 200 мкг/см^3. Каждый раствор обрабатывают ОТР в условиях определения пектиновых веществ и измеряют оптические плотности при 365 и 385 нм, а для растворов глюкозы — дополнительно при 630 нм и строят соответствующие графики, откладывая по оси абсцисс концентрации растворов, мкг/см^3, а по оси ординат — значения оптической плотности D (см. рис. 2.9).

2.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКО- И ТРУДНОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в древесине основано на реакциях их гидролиза (см. 2.1.1) с последующим нахождением общего количества образовавшихся моносахаридов по редуцирующей (восстанавливающей) способности. Для определения содержания отдельных моносахаридов в гидролизатах — гексоз и пентоз — используют хроматографический анализ.

Легко- и трудногидролизуемые полисахариды разделяют, используя различные условия гидролиза. Для гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов применяют обработку древесины разбавленными минеральными кислотами (обычно 2. ..5% -ной соляной кислотой или 5...10%-ной серной кислотой при температуре около 100°С), а для гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов — обработку концентрированной кислотой (72...80%-ной серной кислотой) при температуре 20...25°С (иногда ниже) [28, 30]. Для полного гидролиза полисахаридов

древесины вместо серной кислоты можно использовать три-
фторуксусную кислоту [24].

Гидролиз полисахаридов разбавленной кислотой идет в гетерогенной среде, а гидролиз концентрированной кислотой — в гомогенной. В концентрированной кислоте полисахариды сначала набухают и растворяются, а затем уже происходит их гидролитическая деструкция. Однако в связи с недостатком воды в реакционной смеси продуктами гидролиза в концентрированной ки-слоте являются не моносахариды, а олигосахариды. Они образуются, во-первых, при частичном гидролизе полисахаридов, а во-вторых, в результате реверсии моносахаридов — реакции обратной гидролизу. Для доведения гидролиза до конечной стадии — получения моносахаридов — проводят дополнительный гидролиз — инверсию. Раствор олигосахаридов в концентрированной кислоте разбавляют (обычно до массовой доли кислоты в растворе 3...4%) и кипятят в течение 3...5 ч. При анализе малоизученного сырья рекомендуется проводить предварительные опыты для установления необходимой продолжительности стадии дополнительного гидролиза до достижения максимального выхода моносахаридов. При слишком длительной стадии дополнительного гидролиза начинается распад моносахаридов, а также происходит реакция реверсии.

2.8.1. Методы определения редуцирующих веществ в гидролизатах

Для определения общего количества легко- или трудногидролизуемых полисахаридов находят концентрацию редуцирующих веществ в гидролизатах. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов по концентрации редуцирующих веществ не является вполне точным. В гидролизатах редуцирующими веществами (РВ) будут не только моносахариды (гексозы, пентозы, уроновые кислоты), но также и продукты их распада в кислой среде (фурфурол, метилфурфурол, гидроксиметилфурфурол и др.).

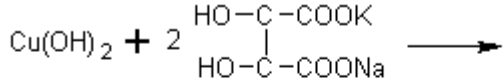
В гидролизатах трудногидролизуемых полисахаридов РВ состоят главным образом из глюкозы и небольших количеств маннозы, ксилозы, фруктозы. В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов состав РВ более разнообразен: глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза, арабиноза, рамноза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты, продукты распада моносахаридов. Все вещества имеют различную редуцирующую способность.

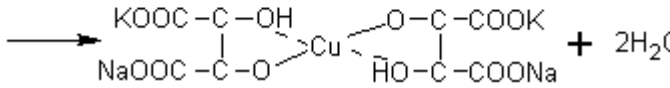
Учесть эти различия при расчете результатов анализа практически невозможно. Поэтому принято концентрацию РВ в

гидролизатах определять чаще всего в пересчете на глюкозу.

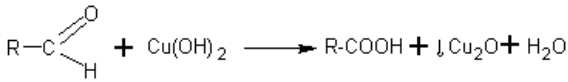
Для определения общего выхода РВ пользуются методом Бертрана или эбулиостатическим методом, основанными на реакции окисления сахаров медно-щелочным раствором, в результате которой двухвалентная медь Cu^{2+} переходит в одновалентную Cu^{+} и выпадает в осадок в виде оксида меди(I) Cu_2O. В качестве медно- щелочного раствора используют реактив Фелинга, который получают непосредственно при проведении анализа смешиванием растворов сульфата меди (II) и щелочного раствора сегнетовой соли (тартрата калия-натрия), в результате чего получается растворимый комплекс, содержащий Cu^{2+},

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow \downarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

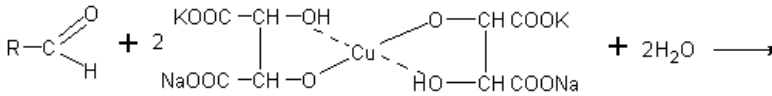


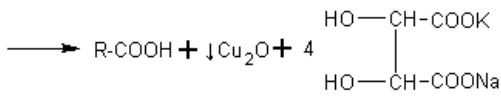


Упрощенно окисление альдоз реактивом Фелинга можно представить схемой



или





В действительности же окисление редуцирующих сахаров медно-щелочным раствором представляет не одну определенную реакцию, а множество реакций, происходящих одновременно. При этом носителями редуцирующих свойств являются не только сами сахара, но и продукты их дальнейших превращений и распада. Таким образом, здесь нельзя ожидать стехиометрически протекающей реакции и написать точное уравнение

реакции фактически невозможно. Поэтому для пересчета массы

восстановленной меди в массу сахаров пользуются эмпирическими таблицами.

Первоначально при определении РВ методом Бертрана осадок Cu_2O взвешивали. Впоследствии количество восстановленной меди стали определять титриметрическими методами — прямого или обратного титрования.

В прямом методе [16] осадок Cu_2O растворяют в растворе додекагидрата сульфата железа (III) - аммония (железоаммонийных квасцов) $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в присутствии серной кислоты. При этом Cu^+ окисляется в Cu^{2+}, а Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+} по уравнению

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

Раствор $FeSO_4$ титруют раствором перманганата калия

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O.$$

По количеству перманганата калия, израсходованного на реакцию окисления железа, вычисляют массу меди в Cu_2O и по эмпирической таблице находят массу Сахаров в пересчете на глюкозу.

Ввиду того, что оксид меди(I) легко окисляется на воздухе, определение сахаров приводит к неточным результатам. Кроме того, для метода Бертрана характерно большое число операций. При нагревании медно-щелочного раствора возможно его самовосстановление (Cu^{2+} восстанавливается в Cu^+, окисляя при этом сегнетову соль). Самовосстановление меди можно учесть, если провести контрольное определение (без гидролизата).

Более точный и простой метод обратного титрования был разработан Макэном и Шоорлем. Этот метод основан на йодометрическом определении избытка реактива Фелинга [6].

$$2CuO + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuI + 2K_2SO4 + I_2 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Самовосстановление в этом методе учитывают, так как расход реактива Фелинга определяют по разности между результатами контрольного и рабочего титрований.

В обоих методах взаимодействие РВ с реактивом Фелинга происходит при свободном доступе кислорода воздуха, и необходимо пользоваться эмпирическими таблицами. Этих недостатков лишен эбулиостатический метод [5], основанный на

прямом титровании горячего медно-щелочного раствора исследуемым раствором сахара в специальном приборе — эбулиостате, позволяющем производить анализ в токе водяного пара, т. е. без доступа воздуха. Эмпирические таблицы не требуются. Устанавливают титр медно-щелочного раствора по раствору глюкозы известной концентрации.

Общий выход РВ при количественном гидролизе определяют как сумму редуцирующих веществ, полученных при определении легко- и трудногидролизуемых полисахаридов. Наиболее точное представление о качественном и количественном составе редуцирующих веществ гидролизатов получают с помощью хроматографических методов анализа.

2.8.2. Определение легкогидролизуемых полисахаридов

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих опилок массой около 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 200 $см^3$ 2%-ной HCI и кипятят (слабое кипение) с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Для регулирования кипения под колбу подкладывают асбестовую сетку или колбу приподнимают над плиткой. Все опилки должны находиться в кислоте. Для этого после разогрева содержимое колбы осторожно перемешивают. По окончании гидролиза отфильтровывают опилки на воронку Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому (см. 2.5.7) и используют для определения трудногидролизуемых полисахаридов. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят раствор после охлаждения дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют массовую долю РВ в процентах (см. 2.8.4 и 2.8.5).

Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$X_л = \frac{c_л V k_л}{g100} \cdot 100,$$

где $c_л$— массовая доля РВ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %; V — объем гидролизата, V=500 $см^3$; $k_л$ — коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Коэффициент пересчета $k_л$ вычисляется на основании реакций гидролиза полисахаридов. Для пентозанов $k_л$= 132/150=

= 0,88, а для гексозанов $k_л$ = 162/180 = 0,90, где 132 и 162 - молекулярные массы звеньев соответствующих полисахаридов, а 150 и 180 — молекулярные массы пентоз и гексоз. Принимая содержание гексоз и пентоз в гидролизатах древесины хвойных пород примерно равным, для расчета используют значение коэффициента $k_л$ = 0,89; для гидролизатов древесины лиственных пород берут $k_л$ = 0,88.

Примечание. Для ускорения последующего хроматографического анализа и исключения операции упаривания гидролизата можно упростить методику следующим образом. По окончании фильтрования собирают полученный гидролизат, а промывные воды отбрасывают. При расчете массовой доли легкогидролизуемых полисахаридов в этом случае объем гидролизата V принимают равным 200 см^3.

2.8.3. Определение трудногидролизуемых полисахаридов

Методика анализа. Остаток древесины после гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов и промывки (см. 2.8.2) количественно переносят с фильтра в стакан вместимостью 100 см^3 и подсушивают при 50...60°С примерно до воздушно-сухого состояния, а затем обрабатывают 35...40 см^3 80%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре в течение 3 ч, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Смесь из стакана количественно переносят в коническую колбу вместимостью 1000 см^3, смывая дистиллированной водой в количестве 600 см^3. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят (слабое кипение) на электрической плитке в течение 3 ч. После окончания дополнительного гидролиза фильтруют раствор через воронку Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Остаток на фильтре промывают небольшими порциями горячей воды до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. После охлаждения доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Из полученного раствора отбирают пипеткой 50 см^3 в мерную колбу на 100 см^3 и осторожно (по каплям) при постоянном перемешивании нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH по метиловому оранжевому. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В нейтрализованном растворе определяют концентрацию РВ (см. 2.8.4 и 2.8.5).

Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$Xm = \frac{c_m V n k_m}{g \cdot 100} \cdot 100,$$

где $c_т$ — массовая доля РВ в разбавленном нейтрализованном гидролизате, %; V — общий объем кислого гидролизата, V= = 1000 см^3; n — разбавление гидролизата при нейтрализации, n = 100/50 = 2; $k_т$ — коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,90; g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Коэффициент пересчета берут равным 0,90 (см. 2.8.2), поскольку основным сахаром в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов является глюкоза.

2.8.4. Определение массовой доли РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорля

Для получения реактива Фелинга готовят два раствора А — 69,3 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 дм^3 водного раствора; Б — 346 г сегнетовой соли и 100 г NaOH в 1 дм^3 водного раствора.

Методика анализа. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вливают пипеткой 10 см^3 раствора А, затем 10 см^3 раствора Б и 20 см^3 гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов (в случае неразбавленного гидролизата — 10 см^3) или нейтрализованного гидролизата трудногидролизуемых полисахаридов. Смесь разбавляют дистиллированной водой до общего объема 50 см^3 и хорошо перемешивают. Ставят колбу на горячую включенную электроплитку, нагревают смесь до кипения в течение 3 мин и кипятят точно 2 мин (по секундомеру или по песочным часам), считая с момента появления первого пузырька на поверхности раствора. Под колбу рекомендуется подложить асбестовую пластинку с круглым вырезом диаметром около 6 см. Кипение должно быть умеренным, чтобы объем жидкости в колбе оставался примерно постоянным. Для уменьшения испарения в горло колбы вставляют маленькую конусообразную стеклянную воронку. При недостатке реактива Фелинга, о чем свидетельствует исчезновение синей окраски раствора после кипячения, объем пробы гидролизата уменьшают, добавив при разбавлении соответствующий объем воды.

По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до 25°С, добавляют раствор KI (3 г KI в 10 см^3 воды) и 10 см^3 25%-ной H_2SO_4 и сразу же при непрерывном переме-

шивании титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/дм^3 до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем добавляют 10 см^3 0,5...1%-ного раствора крахмала и медленно дотитровывают раствор до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет вследствие образования иодида меди (I). В аналогичных условиях, но без добавления раствора сахара, проводят контрольный опыт. По разности расходов раствора $Na_2S_2O_3$ в контрольном и рабочем опытах, а, см^3, с помощью эмпирической таблицы (табл. 2.2) находят количество сахара в пробе гидролизата, взятой на анализ, b, мг.

2.2. СООТНОШЕНИЕ МЕДИ, ГЛЮКОЗЫ, МАННОЗЫ И КСИЛОЗЫ, МГ.

ДЛЯ АНАЛИЗА РВ ПО МЕТОДУ МАКЭНА И ШООРЛЯ

Разность расхода 0,1 моль/дм^3 раствора $Na_2S_2O_3$, а см^3	Медь	Глюкоза а		Манноза, ксилоза, b	
1	6,4	3,2		3,1	
2	12,7	6,3	3,1	6,3	3,2
3	19,1	9,4	3,1	9,5	3,2
4	25,4	12,6	3,2	12,8	3,3
5	31,8	15,9	3,3	16,1	3,3
6	38,1	19,2	3,3	19,4	3,3
7	44,5	22,4	3,2	22,8	3,4
8	50,9	25,6	3,2	26,2	3,4
9	57,3	28,9	3,3	29,6	3,4
10	63,6	32.3	3,4	33,0	3,4
11	70,0	35,7	3,4	36,5	3,5
12	76,3	39,0	3,3	40,0	3,5
13	82,7	42,4	3,4	43,5	3,5
14	89,1	45,8	3,4	47,0	3,5
15	95,4	49,3	3,5	50,6	3,6
16	101,8	52,8	3,5	54,2	3,6
17	108,1	56,3	3,5	57,9	3,7
18	114,4	59,8	3,5	62,6	3,7
19	120,8	63,3	3,5	65,3	3,7
20	127,2	66,9	3,6	69,2	3,9
21	133,5	70,7	3,8	73,1	3,9
22	139,8	74,5	3,8	77,0	3,9
23	146,2	78,5	4,0	81,0	4,0
24	152,6	82,6	4,1	85,0	4,0
25	159,0	86,6	4,0	89,0	4,0

Примечание. Для проведения интерполяции в правой половине каждой колонки приведена разность масс сахара, соответствующая увеличению объема из расходованного на титрование раствора тиосульфата натрия а на 1 см^3. Если на титрование израсходовано дробное число см^3 раствора

тиосульфата натрия, то при расчете производят интерполяцию с использованием приведенных разностей.

При анализе трудногидролизуемых полисахаридов расчет ведут на глюкозу, а при анализе гидролизата легкогидролизуемых полисахаридов — на ксилозу и маннозу.

Затем рассчитывают массовую долю РВ в гидролизате $c_л$ или $c_т$, %, по формуле

$$c = \frac{b \cdot 100}{v \cdot 1000},$$

где b — количество сахара в пробе гидролизата объемом v, $см^3$ (20 или 10 $см^3$), найденное по таблице, мг.

2.8.5. Определение массовой доли РВ в гидролизатах эбулиостатическим методом

Проводят титрование медно-щелочного раствора с известным титром исследуемым раствором сахара (гидролизатом) без доступа воздуха в токе водяного пара. Титр медно-щелочного раствора устанавливают по глюкозе. Прибор для титрования (рис. 2.10, а) состоит из внешнего сосуда — конической колбы 1 и внутреннего сосуда — эбулиостата 2 с впаянной в его боковую стенку трубкой, доходящей почти до дна сосуда. Суженный конец эбулиостата вставлен в колбу 1 на резиновой пробке и имеет отверстие для выхода пара 3. В резиновую пробку вставлена стеклянная трубка 4 для отвода избытка пара из колбы 1. Струю пара регулируют винтовым зажимом на резиновой трубке, надетой на конец стеклянной трубки. Во время титрования верхний конец эбулиостата закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен конец бюретки 5 для раствора сахара. Реагирующая жидкость в эбулиостате обогревается паровой рубашкой и пропусканием пара через жидкость.

Индикатором при титровании служит метиленовый голубой (см. с. 218), который в окислительной среде имеет синий цвет, а в восстановительной бесцветен. Для предотвращения выпадения осадка оксида меди(I) в медно-щелочной раствор добавляют желтую кровяную соль (тригидрат гексацианоферрата(II) калия) $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$, которая образует с Cu_2O растворимое комплексное соединение.

Для проведения анализа приготовляют два раствора: А — 10 г $CuSO_4\cdot 5H_2O$ и 0,04 г метиленового голубого растворяют в воде в мерной колбе на 1 $дм^3$ доведением до метки; Б — 50 г сегнетовой соли растворяют в воде, отдельно растворяют в воде 4 г желтой кровяной соли, переносят оба раствора в мерную колбу на 1 $дм^3$, добавляют 75 г NaOH в виде 50%-ного водного раствора и доводят водой до метки.

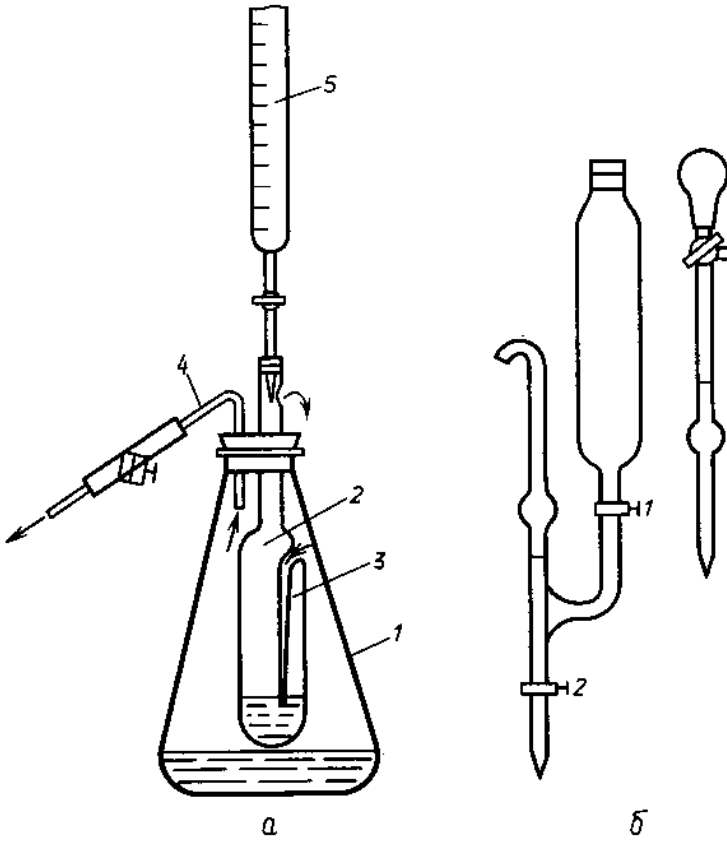


Рис. 2.10. Прибор для определения РВ эбулиостатическим методом (а) и дозаторы растворов (б)

Для отмеривания этих растворов используют *дозаторы* (рис. 2.10, б). Дозатор для отмеривания раствора А представляет собой два сообщающихся сосуда. Сосуд вместимостью около 100 см^3 служит для хранения раствора А и сосуд-пипетка для его отмеривания. На верхнем и нижнем отводах сосуда-пипетки нанесены метки, соответствующие объему 5 см^3. Для отмеривания раствора А открывают кран 1 и заполняют сосуд-пипетку до верхней метки. Затем кран закрывают. При отмеривании раствора А и заливании его в эбулиостат открывают кран 2 и спускают раствор до нижней метки. Второй дозатор для отмеривания раствора Б представляет собой пипетку

вместимостью 5 $см^3$, к верхнему концу которой припаян трехходовой кран. На верхний отвод тройника надета резиновая груша. Раствор Б хранят в колбе вместимостью 100 $см^3$, откуда набирают в пипетку, а из пипетки спускают в эбулиостат.

В зависимости от массовой доли РВ в растворе и интенсивности его окраски применяют два варианта титрования: для светлых растворов, содержащих 0,13...0,05% РВ, используют прямое титрование раствором сахара; для темных растворов или растворов, содержащих меньше 0,05% РВ, применяют дотитровывание раствором глюкозы.

Методика анализа по первому варианту. В колбу прибора наливают воду и ставят прибор на электрическую плитку. Для равномерного образования пара на дно колбы помещают кусочки пористого стекла или шамота. Когда вода закипит, вынимают из колбы эбулиостат и наливают в него из дозаторов сначала 5 $см^3$ раствора А, а затем 5 $см^3$ раствора Б. Осторожно перемешивают растворы в эбулиостате и медленно вставляют эбулиостат вместе с пробкой в колбу.

При быстром погружении холодного эбулиостата в пар возможен переброс медно-щелочного раствора через впаянную трубку в колбу. В этом случае анализ следует начать снова, тщательно вымыв эбулиостат.

Затем верхнее отверстие эбулиостата закрывают пробкой с бюреткой, в которую наливают исследуемый раствор сахара (гидролизат). Регулируют выход пара через отводную трубку таким образом, чтобы жидкость в эбулиостате нагрелась до температуры кипения воды примерно за 0,5 мин. Как только пар начнет проходить через медно-щелочной раствор, начинают титрование раствором сахара.

Сначала проводят *ориентировочное определение*. Раствор сахара из бюретки добавляют по каплям со скоростью одна капля за 1...2 с до перехода окраски раствора из синей в желтую и замечают объем раствора сахара, израсходованного на титрование. Затем проводят *окончательное определение*. В эбулиостат заливают новую порцию медно-щелочного раствора (5 $см^3$ раствора А и 5 $см^3$ раствора Б), подготавливают эбулиостат к титрованию, как указано выше, и начинают титрование. Вначале сразу прибавляют 80...90% объема раствора сахара, израсходованного при ориентировочном определении, и через 2 мин (по секундомеру или по песочным часам) с начала пробулькивания пара через жидкость в эбулиостате дотитровывают, прибавляя раствор сахара со скоростью одна капля за 6...7 с, до перехода синей окраски в

желтую от одной капли сахарного раствора.

В конце титрования важно соблюдать одинаковую скорость добавления
раствора сахара, так как реакция окисления редуцирующих веществ медно-щелочным раствором идет не мгновенно и сопровождается самовосстановлением медно-щелочного раствора.

По бюретке определяют объем раствора сахара, израсходованного на титрование 10 см^3 медно-щелочного раствора. Массовую долю РВ, %, в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов или в разбавленном нейтрализованном гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов $c_л$ и $c_т$ соответственно рассчитывают по формуле

$$c = \frac{T_1 \cdot 100}{v \cdot 1000},$$

где T_1 — титр медно-щелочного раствора по глюкозе для первого варианта, мг; v — объем гидролизата, израсходованный на титрование 10 см^3 медно-щелочного раствора.

Методика анализа по второму варианту. Подготавливают прибор к работе, как и в первом варианте (см. выше), но в эбулиостат кроме 5 см^3 раствора А и 5 см^3 раствора Б, добавляют, отмеривая пипеткой, определенный объем раствора сахара (гидролизата). В случае темного раствора, содержащего более 0,05% РВ, этот объем должен составлять 1...2 см^3, а в случае раствора с массовой долей РВ менее 0,05%— 5 см^3. Затем к жидкости в эбулиостате добавляют из бюретки такой объем раствора глюкозы концентрацией около 0,1 г/100 см^3, чтобы на дотитровывание после 2 мин кипячения (см. первый вариант) потребовалось бы не более 1 см^3 этого раствора. Добавляемый объем определяют предварительным анализом. Концентрация добавляемого раствора глюкозы должна быть установлена точно; удобнее всего пользоваться раствором глюкозы, приготовленным для установки титра медно-щелочного раствора.

После перемешивания жидкости эбулиостат с пробкой медленно (см. первый вариант) вставляют в колбу, закрывают его пробкой с бюреткой, в которую налит раствор глюкозы. Через 2 мин (по секундомеру или по песочным часам) с начала пробулькивания пара через жидкость в эбулиостате проводят дотитровывание раствором глюкозы, добавляя его со скоростью одна капля за 6...7 с до перехода окраски в желтую от одной капли раствора глюкозы, израсходованного на дотитровывание.

Массовую долю РВ, %, в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов или в разбавленном нейтрализованном гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов $c_л$ и $c_т$, соответственно рассчитывает по формуле

$$c = \frac{(T_2 - c^1 a)\cdot 100}{v \cdot 1000},$$

где T_2— титр медно-щелочного раствора по глюкозе для второго варианта, мг; c^1 — концентрация раствора глюкозы, мг/см^3; а — общий расход раствора глюкозы при титровании, см^3 ; v — объем исследуемого гидролизата, взятого на анализ, см^3.

Установка титра медно-щелочного раствора по глюкозе. Титром медно-щелочного раствора по глюкозе условно называют массу глюкозы, мг, расходующуюся на восстановление 10 см^3 медно-щелочного раствора при данных условиях титрования. Для получения более точных результатов анализа титр медно-щелочного раствора устанавливают для каждого варианта титрования, так как условия прибавления раствора сахара (при нагревании медно-щелсчного раствора в первом варианте и на холоду во втором варианте) влияют на расход раствора сахара на восстановление меди.

Для установления титра медно-щелочного раствора используют чистую глюкозу, перекристаллизованную из этанола и высушенную до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50...60°С. Точную навеску такой глюкозы (массой около 0,1 г) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 см^3. Хорошо перемешивают раствор, наполняют им бюретку и проводят титрование 10 см^3 медно-щелочного раствора по обоим вариантам (не менее трех параллельных титрований для каждого варианта). Определяют средний объем раствора глюкозы, израсходованный на титрование по каждому варианту, и рассчитывают титры медно-щелочного раствора по глюкозе, мг глюкозы, соответственно для первого T_1, и второго T_2 вариантов

$$T=c^1 b,$$

где c^1—концентрация раствора глюкозы, мг/см^3; b — объем раствора глюкозы, израсходованный на титрование 10 см^3 медно-щелочного раствора, см^3.

2.8.6. Хроматографические методы разделения и определения моносахаридов в гидролизатах

Разделение смесей моносахаридов на компоненты вследствие близости многих свойств этих соединений представляет собой довольно трудную задачу. В настоящее время эта проблема в значительной степени решена благодаря широкому использо-

ванию различных методов распределительной хроматографии.

Распределительная хроматография — это метод разделения смеси веществ, основанный на различии в распределении компонентов смеси между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с сорбционной способностью. При хроматографическом разделении компоненты смеси перемещаются в потоке подвижной фазы вдоль слоя неподвижной фазы — сорбента с развитой поверхностью.

В анализе древесины при определении отдельных сахаров в гидролизатах чаще всего используют хроматографию на бумаге (бумажную хроматографию), тонкослойную хроматографию и газожидкостную хроматографию, из которых наиболее точные результаты дает последний метод. Несмотря на значительное развитие метода газожидкостной хроматографии и высокую эффективность разделения сахаров этим методом, хроматография на бумаге не потеряла своего значения благодаря простоте аппаратуры и высокой чувствительности и включена в некоторые стандарты, например стандарт TAPPI T 250 pm.

Хроматография на бумаге обладает достоинством наглядности. Главные требования, которым должна удовлетворять бумага, является равномерность распределения волокон, их однородность, одинаковая толщина листа по всей площади. Изготовить такую бумагу технологически трудно. Это делает метод недостаточно точным. В связи с этим получила развитие хроматография в тонких слоях, в которой бумажные листы заменены слоем мелкозернистого сорбента, нанесенного на плоскую подложку. Слой обладает сорбционными свойствами, подобными свойствам хроматографической бумаги. Для повышения производительности и точности анализа определение индивидуальных моносахаридов производят методом газожидкостной хроматографии.

2.8.7. Анализ гидролизатов методом распределительной хроматографии на бумаге

Хроматография на бумаге основана на различии в скорости перемещения различных моносахаридов по бумаге в потоке растворителя определенного состава. Бумага играет роль носителя неподвижной фазы — воды, сорбированной на целлюлозе. В качестве подвижной фазы используют смеси органических растворителей с водой. Разделение компонентов смеси моносахаридов осуществляется в результате многократного повторения актов экстракции и сорбции. Анализ этим

методом состоит из двух частей: разделение моносахаридов

на бумаге; определение количеств сахаров, выделенных на бумажной хроматограмме.

На пути движения растворителя по бумаге помещают смесь сахаров, подлежащую разделению. Растворитель движется под действием капиллярных и гравитационных сил, экстрагирует отдельные сахара и передвигает их по бумаге с различной скоростью. В результате через определенный промежуток времени сахара разделяются и образуют на бумаге ряд хроматографических зон. Эксперимент проводят в герметических стеклянных сосудах. Положение зон компонентов характеризуется коэффициентом подвижности R_f, который равен отношению пути, пройденного зоной сахара, к пути, пройденному фронтом растворителя. Полученную после разделения картину расположения хроматографических зон на бумаге называют хроматограммой.

Для количественного определения различных моносахаридов их извлекают из хроматограммы водой, а затем в полученных растворах находят массовую долю РВ эбулиостатическим методом с применением потенциометрического титрования [5, 16].

При фотоколориметрическом методе для обнаружения бесцветных сахаров на бумаге хроматограмму проявляют — обрабатывают раствором проявителя, дающего с сахарами окрашенные соединения. Количества разделенных моносахаридов приближенно можно определить непосредственно на хроматограмме прямым измерением интенсивности окраски пятен. Однако из-за нестабильности окраски и существенного влияния условий обработки хроматограмм точность этого метода невелика: относительная ошибка измерений достигает 10...15%. Более точным способом является извлечение окрашенных продуктов из хроматограммы — *элюирование* с последующим фотометрированием полученных растворов — *элюатов* на фотозлектроколориметре или спектрофотометре,

Для разделения сахаров применяют специальную хроматографическую бумагу № 1 или № 2, которую нарезают полосками. Скорость разделения больше на полоске бумаги с продольным расположением волокон, чем на полоске с поперечным расположением. Иногда для лучшего разделения сахаров необходимо обеспечить более медленное движение растворителя. С этой целью бумагу нарезают в направлении, перпендикулярном направлению волокон.

Для определения направления волокон целлюлозы в листе бумаги (если его трудно установить визуально) рекомендуют следующий способ. Из угла листа хроматографической бумаги вырезают в разных направлениях две полоски шириной 1 см и длиной 10 см. Держат большим

и указательным пальцами конец полоски бумаги, направленной горизонталь-

но. Если полоска сильно прогибается, то волокна в ней расположены
поперек. Полоска с продольным расположением волокон прогибается слабо.

Хроматографирование осуществляют нисходящим или восходящим потоками жидкости. В первом случае бумагу подвешивают, укрепляя верхний конец в сосуде с растворителем. Во втором случае бумагу помещают в растворитель нижним концом. Когда сахара трудно разделяются, рекомендуется повторное хроматографирование.

Растворитель должен обеспечивать максимальное различие в значениях R_f и сам должен быть высокоподвижен. При разделении сахаров используют, например, следующие системы растворителей: этилацетат — пиридин — вода. (5:1:5), (2:1:2); н-бутанол— уксусная кислота — вода (4:1:5); н-бутанол — ацетон — вода (2:7:1), (4:5:1) и др. Разделение сахаров зависит от состава растворителя.

Для повышения эффективности разделения растворителю дают возможность стекать до тех пор, пока сахара не разделятся по всей длине хроматограммы. При этом вычислить значения R_f, невозможно, так как неизвестен путь, пройденный фронтом растворителя. В этом случае подвижность определяют косвенным способом, сравнивая пути, пройденные разделяемыми веществами, с перемещением пятна вещества с известным R_f. В химии углеводов часто используют ксилозу (или другой моносахарид) и определяют коэффициент подвижности $R_{кс}$ как отношение расстояния, пройденного сахаром, к расстоянию, пройденному в этих же условиях ксилозой. Кроме природы сахара и состава растворителя на коэффициент подвижности влияют качество бумаги и температура среды. Коэффициенты подвижности различных сахаров в некоторых растворителях приведены в табл. 2.3.

В качестве *проявителей* применяют разнообразные реагенты в зависимости, от состава разделяемых смесей. Для проявления хроматограмм гидролизатов растительных тканей, содержащих редуцирующие сахара, одним из лучших проявителей считают раствор анилинфталата в этаноле. При проявлении анилинфталатом пентозы в зависимости от количества дают окраску от розовой до темно-красной, гексозы — зеленовато-коричневую, рамноза — светло-коричневую. Для элюирования окрашенных соединений из хроматограммы используют ледяную уксусную кислоту или раствор соляной кислоты в этаноле.

Методика анализа. Разделение сахаров проводят нисходящим способом при непрерывном протекании растворителя

по бумаге.

2.3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОДВИЖНОСТИ МОНОСАХАРИДОВ

Моиосахарид	Этилацетат — пиридин — вода (5:1:5)		Бутанол — Уксусная Кислота – вода (4:1:5)		Бутанол - ацетон — вода (4:5:1)	
	R_f	$R_{кс}$	R_f	$R_{кс}$	R_f	$R_{кс}$
Галактоза	0,15	0,45	0.16	0,57	0,22	0,42
Глюкоза	0,18	0,56	0,18	0,65	0,30	0,58
Манноза	0,22	0,66	0,20	0,72	0,32	0,61
Фруктоза	0,23	0,72	0,23	0,82	0,40	0,77
Арабиноза	0,25	0,76	0,24	0,86	0,44	0,86
Ксилоза	0,33	1,00	0,28	1,00	0,52	1,00
Рамноза	0,47	1,46	0,37	1,32	0,68	1,31

Примечание. Смесь бутанол — уксусная кислота — вода используют для восходящей хроматографии.

Подготовка гидролизата. Концентрация РВ в гидролизате, подготовленном для хроматографирования, должна находиться в пределах 1...3%. При необходимости гидролизат упаривают. Упаривание проводят в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50...60°С или при нагревании на водяной бане в фарфоровой чашке или в стеклянном стакане. Гидролизат легкогидролизуемых полисахаридов предварительно нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида натрия до слабощелочной реакции и подкисляют концентрированной уксусной кислотой до pH 5 (по универсальной индикаторной бумаге), затем упаривают и фильтруют через простую конусообразную воронку с бумажным фильтром. Гидролизат трудногидролизуемых полисахаридов нейтрализуют карбонатом бария и отфильтровывают осадок сульфата бария. Полученный фильтрат сразу подвергают хроматографированию (при хранении нейтрализованного раствора содержание в нем моносахаридов понижается). При необходимости производят упаривание после подкисления уксусной кислотой до pH 5 и снова фильтруют. Кратность упаривания точно определяют и учитывают при расчете масс моносахаридов.

Приготовление растворителя. Для приготовления смеси этилацетат — пиридин — вода (5:1:5) 150 $см^3$ этилацетата и 30 $см^3$ пиридина хорошо взбалтывают в делительной воронке вместимостью 500 $см^3$, затем прибавляют к смеси 150 $см^3$ дистиллированной воды и снова хорошо взбалтывают в течение 2...3 мин. После этого смесь оставляют для расслаивания. Когда верхний слой жидкости станет прозрачным, нижний слой

сливают, а верхний используют для хроматографирования. Подобным образом готовят и другие составы растворителей,

смешивая органические растворители и воду в соответствующих пропорциях.

Хроматографическое разделение. Установка для хроматографирования представляет собой широкий цилиндр с притертой крышкой. Внутрь цилиндра помещают малый цилиндр, на который ставят чашку с растворителем (рис. 2.11).

Нарезают (вдоль волокон) 10...12 полосок хроматографической бумаги размером 3Х45 см. При хроматографировании нижний конец полоски может свободно свисать либо его вырезают в виде «язычка», который вставляют в горлышко кол-

Рис. 2.11. Установка для хроматографирования

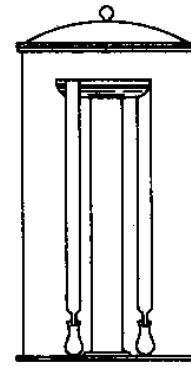
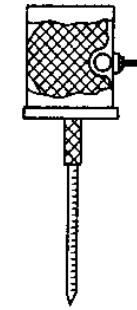


Рис. 2.12. Микропипетка для гидролизата



бочки-приемника. На расстоянии 10...15 см от другого конца полоски отмечают точку старта, на которую наносят определенное количество подготовленного гидролизата. Все отметки, на бумажной полоске делают только графитовым карандашом.

Пробу гидролизата (0,03 $см^3$ при массовой доле РВ 1%) наносят микропипеткой со специальным приспособлением (рис. 2.12), состоящим из резиновой груши в металлическом кожухе и микровинта с шариком. Если упаривание гидролизата нежелательно, то на бумагу наносят несколько раз в одно и то же место (по 0,01 $см^3$) необходимый объем раствора сахара, который рассчитывают исходя из массовой доли РВ. После нанесения каждой порции раствора пятно хорошо просушивают (лучше всего горячим воздухом). Диаметр нанесенного пятна не должен превышать 5...6 мм.

Полоски устанавливают в строго вертикальном положении. Конец полоски, на который нанесена проба, загибают в чашку. Пятно пробы должно находиться снаружи чашки ниже ее края не менее чем на 2 см. Второй конец вставляют в

колбочку-приемник (либо оставляют свисающим). Для лучшей идентификации сахаров в установку помещают также полоску бумаги с нанесенным раствором смеси чистых моносахаридов: галактозы, глюкозы, маннозы, арабинозы, ксилозы. В чашку наливают растворитель и установку герметично закрывают крышкой.

Хроматографирование проводят при температуре 18...22°С, помещая установку в специальную комнату или шкаф. Разделение осуществляется за 24...90 ч (в зависимости от качества бумаги и температуры среды). Хроматографирование считают законченным тогда, когда на проявленной хроматограмме расстояния между пятнами будут не менее 3 мм.

После окончания разделения сахаров хроматограммы сушат на воздухе (в вытяжном шкафу) в течение примерно 4 ч до полного удаления растворителя. При сушке хроматограммы перекидывают через стеклянную палочку, укрепленную на двух штативах.

Проявление хроматограмм. Проявителем служит раствор, содержащий 1,66 г фталевой кислоты и 0,92 $см^3$ свежеперегнанного анилина в 100 $см^3$ этанола.

Сухие хроматограммы смачивают равномерно проявителем кратковременным погружением в раствор, отжимают между листами фильтровальной бумаги и немного подсушивают на воздухе. Затем хроматограммы помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до нужной температуры. Несколько хроматограмм одновременно кладут на ребро так, чтобы они не касались друг друга и стенок шкафа. Проявление ведут при температуре 100...105°С в течение 5 мин (или при 80°С в течение 30 мин). Аналогичным образом проявляют полоски бумаги с нанесенным раствором смеси чистых сахаров. При установлении природы сахаров руководствуются цветом пятен, их относительным расположением и расположением пятен чистых сахаров.

Фотоколориметрическое определение сахаров. Из проявленной хроматограммы вырезают участки, соответствующие отдельным сахарам (цветным пятнам), и разрезают их на узкие полоски. Помещают кусочки хроматограмм (каждое пятно в отдельности) в пробирки с пришлифованными пробками и заливают 8 $см^3$ раствора HCl в этаноле. Элюирование ведут в течение 1 ч при комнатной температуре, поместив пробирки в темноту. Через каждые 5...10 мин пробирки энергично встряхивают.

Элюаты сливают в подготовленные сухие пробирки и фото-

метрируют — измеряют оптическую плотность (интенсивность
окраски) на фотоэлектрическом колориметре при синем свето-

фильтре в кювете толщиной 10 мм или же на спектрофото-
метре при длине волны 420 нм.

Массу каждого моносахарида определяют по соответствующим градуировочным графикам. Зная массу сахара в пробе гидролизата, нанесенной на хроматограмме, объем этой пробы, кратность упаривания и общий объем гидролизата, рассчитывают массовую долю, % к абсолютно сухой древесине, соответствующих полисахаридов П — глюканов, маннанов, галактанов, ксиланов, арабинанов

$$П = \frac{bVk}{vgn10^6} \cdot 100,$$

где b — масса моносахарида в пробе гидролизата, мкг;
v — объем пробы гидролизата, взятый на хроматографирование, $см^3$; V — общий объем гидролизата, V=500 или 200 $см^3$;
k — коэффициент пересчета моносахаридов на полисахариды, k = 0,90 для гексозанов и 0,88 для пентозанов; n — кратность упаривания (если нейтрализованный гидролизат не упаривали, n=1); g — масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Построение градуировочных графиков. Градуировочный график для каждого моносахарида представляет собой зависимость оптической плотности элюата от массы сахара на хроматограмме (в микрограммах). Для построения графиков готовят точно 1%-ные растворы чистых моносахаридов. На полоску хроматографической бумаги на расстоянии 3....4 см друг от друга наносят разные количества 1%-ного раствора сахара: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 $см^3$ (наносят по 0,01 $см^3$ в одно и то же место после подсушивания). После высыхания пятен полоску проявляют раствором анилинфталата в этаноле в точно таких же условиях, как и при анализе гидролизатов. Проводят элюирование и фотометрирование, как описано выше. На основании средних данных нескольких параллельных определений (пять-шесть) для каждого моносахарида строят градуировочный график. Иногда градуировочный график для глюкозы используют для всех гексоз, а график для ксилозы — для всех пентоз. Последний способ менее точен.

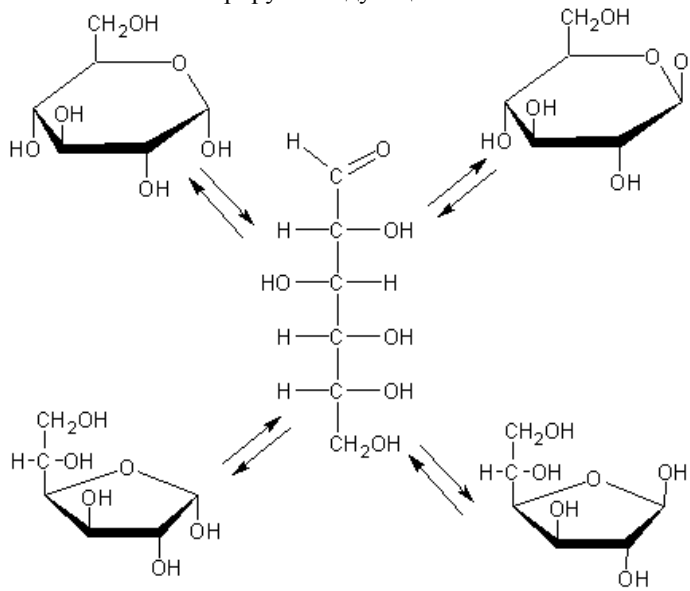
Примечания:

1. Для хранения в течение некоторого времени стандартные растворы чистых моносахаридов и раствор смеси моносахаридов готовят в 0,5%-ном растворе HCI.

2. Для приготовления элюирующего раствора соляной кислоты в этаноле вливают 29 $см^3$ 36%-ной HCI в 420 $см^3$ 95%-ного этанола и доводят раствор в мерной колбе дистиллированной водой до объема 500 $см^3$.

2.8.8. Анализ гидролизатов методом газожидкостной хроматографии

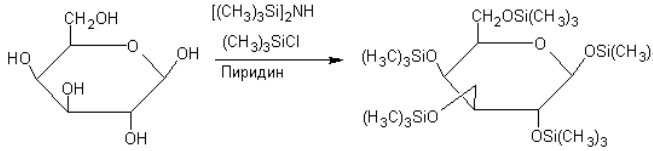
В гидролизатах происходит мутаротация моносахаридов, т. е. образование равновесной смеси таутомерных форм: α-, β-пиранозных, α-, β-фуранозных и открытой (альдегидной). Для глюкозы это иллюстрирует следующая схема:



Существование таутомерных форм затрудняет определение состава моносахаридов в гидролизате.

Моносахариды нелетучи и непосредственное разделение их смесей методом газожидкостной хроматографии невозможно. Сахара могут быть хроматографически разделены в виде летучих производных — простых и сложных эфиров [25, 28]. Широко распространен метод анализа в виде триметилсилильных (ТМС) производных моносахаридов. Последние являются летучими гликозидами простых О-триметилсилиловых эфиров углеводов, образующихся в результате полного замещения гидроксильных групп моносахаридов при их силировании.

В качестве силирующего реагента моносахаридов используют смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина. В качестве примера приводится схема реакции силирования для галактозы


CH2OH
HO
O
OH
OH
OH
[(CH3)3Si]2NH
(CH3)3SiCl
Пиридин
CH2OSi(CH3)3
(H3C)3SiO
O
OSi(CH3)3
(H3C)3SiO
OSi(CH3)3

Подобным образом синтезируются ТМС-производные других моносахаридов. При этом устанавливается новая равновесная смесь, в которой преобладают пиранозные формы. Соотношение таутомеров в зависимости от условий колеблется. Состав ТМС-производных таутомерных форм индивидуальных моносахаридов [23] приведен ниже.

Таутомерные формы моносахаридов	Массовая доля, %
L-арабиноза	100
α-Арабинопираноза	51,6
β-Арабинопираноза	40,1
Арабинофураноза	8,3
D-ксилоза	100
α-ксилопираноза	40,2
β-ксилопираноза	56,2
Ксилофураноза	3,6
D-ксилоза	100
α-маннопираноза	72,8
β-маннопираноза	27,2
D-галактоза	100
α-галактопираноза	29,9
β-галактопираноза	45,8
Галактофураноза	24,3
D-глюкоза	100
α-глюкопираноза	47,3
β-глюкопираноза	49,5
Глюкофураноза	3,2

Для уменьшения числа пиков на хроматограмме и упрощения ее обработки моносахариды восстанавливают до соответствующих многоатомных спиртов (полиолов) с последующим их превращением в ацетаты [28]. Каждый полиол дает на хроматограмме один пик, поскольку таутомерия у полиолов невозможна.

При анализе ТМС-производных методом газожидкостной хроматографии инертный газ (азот, гелий) служит подвижной фазой, неподвижной фазой является жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель. В качестве жидкой фазы используют различные силиконовые масла и полиэфиры. Наиболее селективными фазами из вырабатываемых отечественной промышленностью являются неполярное метилхлорсиликоновое масло и полярный политриэтиленгликольсебацинат [23, 25]. В качестве твердого носителя применяют адсорбенты порохром-3 или хромат N (за рубежом широко применяют хромосорб W).

Для хроматографического разделения смеси летучих производных моносахаридов используют газовые хроматографы,

состоящие из колонки с термостатом, в которой происходит
разделение смеси, пламенно-ионизационного детектора, дающего

сигнал прямо пропорциональный количеству анализируемого
вещества, блоков управления и самопишущего прибора. Выход ТМС-производных, регистрирующийся самопишущим прибором в виде пика на диаграммной ленте, соответствует времени удерживания t_R — времени, прошедшего с момента введения пробы в колонку до момента появления компонента смеси в детекторе.

В соответствии с t_R на хроматограмме в определенном порядке появляются пики индивидуальных соединений. Хроматограмма — совокупность пиков, соответствующая порядку выхода и массе индивидуальных компонентов смеси. Порядок выхода при хроматографическом разделении ТМС-производных зависит от жидкой фазы. Его устанавливают предварительно для данной фазы с использованием модельных ТМС-производных чистых моносахаридов по их времени удерживания. На рис. 2.13 приведена в качестве примера хроматограмма модельной смеси, разделенной на колонке с метилхлорфенилсиликоновым маслом в качестве жидкой фазы.

Существует несколько методов количественного определения состава смеси по полученным хроматограммам. По первому методу определяют площади пиков всех таутомеров каждого

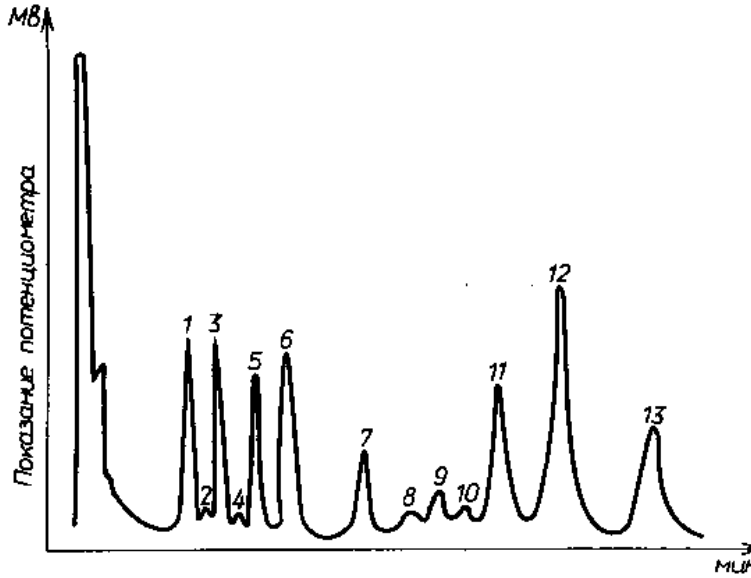


Рис. 2. 13. Хроматограмма модельной смеси ТМС производных моносахаридов: 1 — β-L-арабиноза; 2 — γ-D-ксилоза; 3 - α-L-арабиноза; 4 — γ-L-арабиноза; 5 — α-D-ксилоза; 6- β-D-ксилоза, 7 - α-D-манноза; 8 - γ-D-галакгоза; 9 - α-D-галактоза; 10 — β-D-

манноза: 11 — α-D-глюкоза + β-D- галактоза; 12 — сорбит; 13 — β-D-глкжоза

моносахарида расчетом площади треугольной аппроксимацией пика — умножением основания пика на половину высоты. При частичном наложении пиков друг на друга и невозможности прямого измерения основания площадь пика определяют умножением его высоты на ширину, измеренную на половине высоты. Возможно также определять долю каждого пика его переносом на бумагу и взвешиванием вырезанного из нее пика на аналитических весах, относя найденную массу к массе всех анализируемых пиков. Результат выражают в процентах, используя метод нормировки площадей.

По второму методу количественное определение массовой доли конкретного моносахарида в смеси производят по площади пика одного из его таутомеров, исходя из условия, что при синтезе ТМС-производных в строго постоянных условиях соотношение таутомеров сохраняется постоянным. Это позволяет для расчета выбрать наиболее разрешенный пик, называемый характеристическим. В качестве таких пиков обычно используют пики ТМС-производных β-L-арабинопиранозы, β-D-ксилопиранозы, α-D-маннопиранозы, α-D-галактопиранозы и β-D-глюкопиранозы. Площади пиков остальных таутомеров непосредственно не измеряют, а находят расчетом. С учетом доли характеристического пика вычисляют общую площадь пиков всех таутомеров данного моносахарида. Количественное соотношение таутомерных форм необходимо устанавливать для данных условий хроматографирования и при их изменении определение следует проводить вновь. Долю конкретного моносахарида находят отнесением площади всех пиков данного моносахарида к общей площади всех пиков.

Количественное определение массы индивидуальных моносахаридов производят с использованием внутреннего стандарта (сорбита). Масса сорбита, добавляемая в анализируемую смесь, должна обеспечить его концентрацию в растворе, примерно соответствующую концентрации индивидуальных моносахаридов. Расчет ведут по градуировочному графику. График получают, по данным хроматографирования эталонных растворов, содержащих индивидуальный моносахарид и сорбит. Градуировочный график строят в координатах: по оси абсцисс — масса чистого моносахарида в эталонном растворе, по оси ординат — отношение площади характеристического пика этого же моносахарида к площади пика внутреннего стандарта. График имеет линейную форму. Прямую линию проводят с использованием метода наименьших квадратов (см. 4.4.1).

Относительная ошибка определений сахаров в гидролизате зависит от их массовой доли в анализируемой смеси и состав-

ляет 1...5%. Общее время анализа при серийном проведении

определений около 2 ч, не считая времени па получение градуировочных графиков.

Методика анализа. Анализ гидролизатов методом газожидкостной хроматографии включает подготовку гидролизатов к анализу, синтез ТМС-производных моносахаридов, хроматографическое разделение этих производных и обработку хроматограмм.

Подготовка гидролизатов к анализу. Гидролизаты, полученные при обработке древесины концентрированной серной кислотой, нейтрализуют карбонатом бария до pH 5 (по универсальной индикаторной бумаге). Раствор отфильтровывают через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром от осадка сульфата бария. Гидролизаты, полученные при обработке древесины соляной кислотой (см. 2.8.2), нейтрализуют карбонатом натрия до pH 5. В полученных гидролизатах определяют массовую долю РВ (см. 2.8.4 и 2.8.5). При необходимости гидролизат упаривают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40°С.

Синтез ТМС-производных моносахаридов. В круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят пипеткой пробу нейтрализованного и упаренного гидролизата, содержащего около 20 мг РВ.

Работу выполняют в двух вариантах — с внутренним стандартом (сорбитом) или без него.

Раствор сорбита вносят в колбу пипеткой в объеме, соответствующем его массе, равной 2...5 мг. Колбу присоединяют к ротационному вакуумному испарителю и выпаривают раствор при температуре 40...42°С и остаточном давлении 0,5...1 кПа. Выпаривание производят досуха (в течение 5...10 мин). Для удаления следов воды к упаренной пробе добавляют 2...3 раза по 1 $см^3$ спиртотолуольной смеси (4:1), которую также удаляют упариванием. Затем сухой остаток в этой же колбе растворяют в 2 $см^3$ свежеперегнанного сухого пиридина, добавляют 0,6 $см^3$ гексаметилдисилазана и 0,3 $см^3$ триметилхлорсилана. Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают 30 с и при комнатной температуре выдерживают реакционную смесь в течение 10 мин.

Если анализируемая проба плохо растворяется, колбу нагревают на водяной бане при температуре 75...85°С в течение 2...3 мин. Затем проводят упаривание пиридина из реакционной смеси на ротационном испарителе при температуре 40°С и остаточном давлении 0,5 ... 1 кПа в течение 10 мин. Остаток растворяют в этой же колбе в 2 $см^3$ н-гексана. В хорошо закры-

тых колбах ТМС-производные устойчивы в течение нескольких недель.

Хроматографическое разделение ТМС-производных. Разделение производят с использованием хроматографов. Подготовка и работа на приборе выполняется в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Температура изотермического режима работы колонки составляет 150°С, расход газа-носителя (азота)—60 $см^3$/мин, продолжительность хроматографического разделения 30...40 мин.

В качестве жидкой фазы можно использовать метилхлорсиликоновое масло ХС-2-1 (3% массы твердого носителя) или полиэтиленгликольсебацинат (10%). Пригодны также и другие жидкие фазы.

Обработка данных. Записанная на диаграммной ленте хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Проводят идентификацию пиков, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времени удерживания t_R таутомерных форм моносахаридов (см. ниже).

При первом варианте анализа (с внутренним стандартом) вычисляют площади пика стандарта и характеристического пика для каждого моносахарида умножением высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

Рассчитывают отношение площадей каждого характеристического пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ($S_i/S_{ст}$). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находят массу каждого моносахарида в пробе гидролизата.

Массовую долю каждого моносахарида в гидролизате, %, рассчитывают по формуле

$$c_i = \frac{m_i}{v \cdot 1000} \cdot 100,$$

где m_i, — масса моносахарида в пробе гидролизата, мг; v — объем пробы гидролизата, $см^3$.

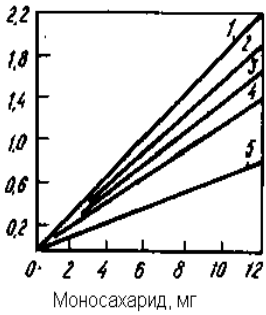
По полученным значениям c_i для гидролизатов легко- и трудногидролизуемых полисахаридов рассчитывают массовые доли соответствующих полисахаридов в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине (см. 2.8.2 и 2.8.3).

По второму варианту рассчитывают долю каждого моносахарида в процентах от их общей массы по методу нормировки площадей. Вычисляют сумму площадей всех пиков S и площади пиков каждого моносахарида S_M (как сумму площадей пиков его таутомеров).

Массовую долю каждого моносахарида, % к их общей массе, рассчитывают по формуле

$$X_M = \frac{S_M}{S} \cdot 100$$

Определение времени удерживания моносахаридов и построение градуировочных графиков. По первому варианту анализа (с внутренним стандартом) готовят эталонные растворы определенной концентрации чистых моносахаридов и внутреннего стандарта — сорбита. Для каждого моносахарида готовят пять эталонных растворов концентрацией от 2 до 10 мг/см^3. Концентрация раствора сорбита постоянна — 4 мг/см^3. Из каждого раствора отбирают три пробы, синтезируют ТМС-производные и хроматографируют, как указано выше. На каждой из трех хроматограмм для каждого пика фиксируют значение t_R, вычисляют площадь характеристического пика таутомера моносахарида S_i- и площадь пика сорбита $S_{СТ}$. Таким образом находят $S_i/S_{ст}$ для всех пяти эталонных растворов. По средним значениям результатов трех параллельных анализов для каждого из пяти эталонных растворов строят графики зависимости отношений $S_i/S_{ст}$ от массы моносахаридов, пользуясь методом наименьших квадратов (см. 4.4.1).



В качестве примера на рис. 2.14 приведены градуировочные графики для ТМС-производных моносахаридов (28). Условия хроматографирования: жидкая фаза — силиконовая жидкость ПФМС-6 на хромосорбе W, газ-носитель — азот.

Рис. 2.14. Градуировочные графики для определения ТМС-производных моносахаридов
1 — манноза; 2 — ксилоза; 3 — глюкоза; 4 — арабиноза; 5 — галактоза

Время удерживания для каждого моносахарида находят по шкале времени хроматограмм.

По второму варианту анализа для каждого моносахарида готовят по одному эталонному раствору чистых моносахаридов концентрацией 4...6 мг/см^3, синтезируют ТМС-производные и хроматографируют пробы (три параллельных определения) в условиях, соответствующих методике анализа, и определяют t_R.

Примечания:

I. При подготовке гидролизатов вместо нейтрализации для удаления кислоты можно применять аниониты [28].

2. Объем пробы гидролизата можно уменьшить так, чтобы масса РВ в ней составляла около 10 мг, и анализ проводить в пенициллиновой баночке.

3. Для получения более точных результатов рекомендуется раствор пробы упаренного гидролизата в пиридине выдерживать в течение суток для установления устойчивого равновесия между таутомерными формами моносахаридов. Время выдерживания можно сократить до 2 ч добавлением к пиридину 0,2% перхлората лития $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ [28].

2.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА

Содержание лигнина в древесине и другом растительном сырье преимущественно определяют прямыми способами. Они основаны на количественном выделении лигнина удалением экстрактивных веществ соответствующей экстракцией и полисахаридав гидролизом концентрированными минеральными кислотами.

С аналитической точки зрения, под лигнином понимают ту часть обессмоленного растительного материала, которая остается в виде нерастворимого остатка после гидролиза полисахаридов холоцеллюлозы или при определении косвенным способом удаляется при выделении холоцеллюлозы. Известно, что концентрированные минеральные кислоты изменяют лигнин химически, вследствие реакций гидролитической деструкции простых эфирных связей и конденсации, но выделенный препарат кислотного лигнина по количеству более или менее соответствует его содержанию в древесине. Это количество удовлетворительно совпадает и с потерей массы обессмоленной древесины при количественном выделении холоцеллюлозы. Поэтому, несмотря на некоторую условность, кислотные методы определения лигнина до сих пор считаются наиболее обоснованными.

Основное требование к методам кислотного гидролиза — полное удаление полисахаридов при минимальном воздействии на лигнин. Точность результатов определения лигнина в значительной мере зависит от условий гидролиза: вида кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности обработки.

Для удаления экстрактивных веществ всегда необходимо предварительное экстрагирование, но любой растворитель вызывает потери лигнина. Чем жестче условия экстрагирования, тем больше потери лигнина.

Выделенный лигнин содержит примеси трех типов: примесь экстрактивных веществ, дающих в условиях кислотного гидро-

лиза нерастворимые осадки; примесь продуктов гумификации

сахаров — нерастворимых гуминоподобных соединений, образующихся из моносахаридов в жестких условиях кислотного гидролиза; примесь трудногидролизуемых полисахаридов и продуктов неполного гидролиза (олигосахаридов), адсорбируемых лигнином.

Наилучшими условиями гидролиза считают такие, в которых выделяется максимальное количество лигнина с максимальным содержанием метоксилов. Тогда выделенный лигнин не содержит примесей, ошибочно принимаемых за лигнин, и в то же время при его выделении не было значительных потерь.

Основное распространение в настоящее время получил сернокислотный метод определения лигнина. Солянокислотный метод приводит к меньшей гумификации сахаров, но работа со сверхконцентрированной 41...42%-ной соляной кислотой менее удобна. Метод с концентрированной фтористоводородной кислотой дает очень мало нерастворимых продуктов, образующихся из углеводов, но требует специального оборудования из фторопласта, стойкого к фтористоводородной кислоте. Предложен ряд методик, в которых используют смеси серной кислоты с другими кислотами, главным образом для анализа технических целлюлоз (см. 3.2.3).

В косвенных методах определения лигнин не выделяют, а его. массовую долю в древесине рассчитывают по разности после определения холоцеллюлозы, определяют лигнин спектрофотометрическими методами или же рассчитывают по расходу окислителей на его окисление. Последняя группа методов применяется при анализе технических целлюлоз (см. 3.2.3).

При определении по разности массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле:

Лигнин=100 — экстрактивные вещества — холоцеллюлоза+ + остаточный лигнин в холоцеллюлозе.

Ошибки при определении по разности возникают из-за недостаточной точности определения массовой доли остаточного лигнина в холоцеллюлозе. Более точные результаты можно получить при расчете массовой доли полисахаридов по выходу сахаров при полном гидролизе.

К УФ-спектрофотометрическим относится ацетилбромидный метод определения лигнина (см. 2.9.5). УФ-спектрофотометрию используют также для определения кислоторастворимого лигнина (см. 2.9.3) и содержания лигнина в отработанных растворах после варки и отбелки технических целлюлоз. При спектрофотометрических методах для расчета массовой доли лигнина в древесине пользуются его коэффициентами поглоще-

ния или градуировочными графиками, построенными с исполь-

зованнем препаратов лигнина. Это приводит к ошибкам из-за отсутствия стандартного эталонного препарата и варьирования коэффициентов поглощения у препаратов различного происхождения.

2.9.1. Предварительная обработка

При количественном определении лигнина кислотным гидролизом из растительного сырья необходимо предварительно удалить из древесины смолы, жиры, воски, неомыляемые вещества подходящими органическими растворителями. Растворитель должен достаточно полно извлекать экстрактивные вещества и при этом не вызывать потерь самого лигнина.

Одним из лучших растворителей для обессмоливания исследуемого сырья считают спиртотолуольную смесь. Применение одного этанола не рекомендуется, так как он извлекает некоторое количество лигнина (так называемый нативный лигнин). Небольшое количество лигнина удаляется и спиртотолуольной смесью. Подобным образом снижает выход лигнина экстрагирование горячей водой. Этиловый эфир практически не действует на лигнин, но иногда он может недостаточно полно удалять экстрактивные вещества.

Предварительное экстрагирование горячей водой рекомендуют для растительного сырья, богатого таннинами. Таннины — полифенольные вещества, которые могут растворяться в кислоте неполностью, конденсироваться с лигнином, а также образовывать в .результате конденсации с сахарами нерастворимый осадок, так называемый псевдолигнин. Экстрагирование горячей водой проводят после экстрагирования спиртотолуольной смесью. При большой массовой доле в исследуемом растительном сырье конденсированных таннинов иногда применяют предварительное экстрагирование этанолом, например древесины дуба, каштана и т. п.

При анализе древесных пород, используемых обычно для варки целлюлозы (ели, сосны, пихты, осины, березы и др.), экстрагирование этанолом не требуется. При сообщении результатов анализа обязательно следует указать на использование этанольной экстракции. Иногда для удаления конденсированных таннинов оказывается необходимой обработка холодным разбавленным водным раствором гидроксида натрия. При этом наблюдаются потери лигнина.

При анализе *коры* необходимо предварительное извлечение щелочью *полифенольных кислот* коры. Эти вещества не экстрагируются органическими растворителями и конденси-

руются с лигнином при кислотной обработке (см. 2.4.4).

Древесина эвкалипта различных видов (и некоторых других тропических родов древесных растений) содержит в значительном количестве особые вещества — кино, родственные конденсированным таннинам. Эти вещества не растворимы в органических растворителях, и для их удаления используют горячий-разбавленный раствор гидроксида натрия или сульфита натрия (см. 2.4.4).

При кислотном гидролизе из пентоз и гексоз образуются соответственно фурфурол и гидроксиметилфурфурол, которые в условиях определения лигнина могут с ним конденсироваться, приводя к неизбежным ошибкам. Рекомендуемый некоторыми исследователями предварительный гидролиз разбавленной кислотой для удаления пентозанов и гексозанов не дает существенных преимуществ, так как приводит к потере лигнина.

При анализе некоторых видов травянистых растений (однолетнего растительного сырья), сельскохозяйственных отходов, а также развивающейся древесной ткани к ошибкам в определении лигнина могут приводить белки. Большей частью при анализе они переходят в раствор кислоты, но частично образуют нерастворимые продукты конденсации с лигнином. При анализе зрелых растений из результатов определения вычитают поправку на белки, равную массовой доле азота в процентах, умноженной на 6,25. При анализе молодых растений и тканей фактор пересчета становится менее определенным, так как содержание азота в продуктах конденсации фрагментов белков с лигнином отличается от содержания азота в белках исходной древесины. При высокой массовой доле белков в тканях и низкой массовой доле лигнина ошибка становится существенной. В подобных случаях, а также при анализе однолетнего сырья и сельскохозяйственных отходов можно использовать предварительный гидролиз 1%-ной H_2SO_4 или HCI, но такой предгидролиз приводит к потере некоторой части лигнина. Целесообразнее для удаления белков применять предварительную обработку такими протеолитическими ферментами, как пепсин, трипсин и т. п.

Травянистые растения, солома, бамбук и т. п. могут содержать значительные количества диоксида кремния. В таких случаях в результаты анализа обязательно вносят поправку на содержание золы в лигнине. При анализе древесины с малым содержанием минеральных веществ поправку на золу можно не делать. Следует заметить, что некоторые тропические древесные породы могут содержать повышенное количество минеральных веществ.

2.9.2. Сернокислотный метод

Впервые гидролиз концентрированной серной кислотой для определения содержания лигнина в древесине предложил Класон, и препарат выделенного лигнина получил название «лигнин Класона». В дальнейшем методика анализа неоднократно модифицировалась.

Гидролиз полисахаридов серной кислотой осуществляют в две стадии. Сначала действуют концентрированной 64...78%-ной серной кислотой при нормальной температуре, а затем смесь лигнина с кислотой разбавляют и кипятят для доведения гидролиза до конца, т. е. для превращения олигосахаридов в моносахариды. Полисахариды могут гидролизоваться уже при массовой доле серной кислоты в растворе около 60%, но для гидролиза необходимо очень длительное время, а при массовой доле кислоты 76...78% уже начинается гумификация сахаров. Оптимальной считают массовую долю кислоты 72%, как для хвойных, так и для лиственных пород. Для 1 г древесины обычно используют 15 $см^3$ кислоты. При анализе легких древесных пород, в том числе тропических, рекомендуется на 1 г древесины использовать 20 $см^3$ кислоты.

Температура и продолжительность обработки взаимосвязаны. Чем выше температура, тем меньше должна быть продолжительность обработки. Температура выше 30°С вообще не рекомендуется из-за получения очень темного труднофильтрующегося осадка лигнина, загрязненного примесями продуктов гумификации сахаров.

Образующиеся при гидролизе полисахаридов концентрированной кислотой олигосахариды необходимо подвергнуть дополнительному гидролизу до моносахаридов, поскольку олигосахариды могут прочно удерживаться лигнином и не удаляться при промывке водой. Кроме того, довольно значительное количество лигнина, особенно в случае лиственной древесины, растворяется в концентрированной серной кислоте, но осаждается при разбавлении и кипячении.

Для второй ступени гидролиза кислоту чаше всего разбавляют до 3%-ной. Продолжительность кипячения в различных методиках колеблется от 1 до 5 ч. Следует заметить, что продолжительность второй ступени гидролиза также оказывает влияние на выход лигнинного остатка. Слишком продолжительный гидролиз разбавленной кислотой приводит к распаду моносахаридов с образованием продуктов, которые могут конденсироваться с лигнином. Для фильтрования лигнина с отсосом используют стеклянные пористые фильтры или же бумажные

фильтры для фильтрования без отсоса.

В настоящее время еще нельзя утверждать, что какая-то из разработанных методик анализа является абсолютно точной и универсальной. При проведении анализа малоизученного растительного сырья требуются предварительные исследования для установления оптимальных условий — концентрации серной кислоты, продолжительности и температуры первой ступени гидролиза, продолжительности второй ступени, процедуры предварительной обработки с проверкой по приведенному выше (см. с. 158) критерию.

2.9.3. Определение лигнина с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих обессмолеиных этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (или баночку) вместимостью 50 $см^3$ с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по обычной методике (см. 2.2). К навеске добавляют 15 $см^3$ 72%-ной H_2SO_4 (плотностью 1,64 $г/см^3$) и выдерживают в термостате при температуре 24...25°С в течение 2,5 ч при периодическом осторожном помешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, смывая лигнин 200 $см^3$ дистиллированной воды. При этом можно пользоваться стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электрической плитке (слабое кипение) в течение 1 ч. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы. Фильтрование рекомендуется проводить на следующий день. При проведении параллельных и серийных анализов фильтрование следует проводить через строго определенный промежуток времени. Мелкодисперсные лигнины (лиственные и др.) фильтруют через стеклянный фильтр с «нафталиновой подушкой». Водно-спиртовую суспензию нафталина наливают в стеклянный фильтр, отсасывают и промывают холодной водой с отсосом, после чего фильтруют лигнин.

Начинать фильтрование рекомендуется без отсоса. Сначала на фильтр сливают отстоявшуюся жидкость, а затем начинают переносить осадок. Окончательно переносят осадок лигнина из колбы на фильтр с помощью горячей воды, добавляя ее малыми порциями, при промывке. (В случае применения нафтали-

новой подушки вода для промывки не должна быть очень го-
рячей во избежание расплавления нафталина.) При замедлении

фильтрования подключают водоструйный насос, но при этом не следует отсасывать осадок на фильтре досуха. Необходимо оставлять слой воды перед добавлением каждой новой порции фильтруемой жидкости. После промывки от кислоты (по индикатору метиловому оранжевому) отсасывают жидкость полностью.

Для установления конца промывки каплю жидкости, стекающей с фильтра, наносят на фильтровальную бумагу и добавляют каплю индикатора. Если последний не меняет цвета, промывку считают законченной.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают. При использовании нафталиновой подушки сушку в шкафу для влажных веществ продолжают до исчезновения слоя нафталина и только после этого переносят фильтр с лигнином в шкаф для сухих веществ.

Массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m_1 - m}{g} K_Э \cdot 100$$

где m_1 — масса фильтра с лигнином, г; m — масса пустого фильтра, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем (см. 2.4.1).

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5%.

Приготовление нафталиновой подушки. Растворяют 25 г нафталина в 500 $см^3$ этанола при нагревании на водяной бане (при 40°С). Раствор после фильтрования вливают в 500 $см^3$ дистиллированной воды при перемешивании для получения суспензии.

Примечания:

1. При анализе коры или древесины, содержащей кино, после предварительного экстрагирования органическим растворителем проводят дополнительную обработку щелочью (см. 2.4.3). В этом случае массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной древесине, рассчитывают с учетом коэффициента щелочной обработки

$$L = \frac{m_1 - m}{g'} K_{эщ} \cdot 100,$$

где g' — масса абсолютно сухой навески древесины, обработанной последовательно органическим растворителем и щелочью, г; Кэщ— общий коэффициент экстрагирования.

2. При необходимости внесения поправки из содержание золы лигнин озоляют. Для этого после взвешивания стеклянного фильтра с лигнином лигнин разрыхляют тонкой иглой и осторожно пересыпают в прокаленный до постоянной массы тигель. Стеклянный фильтр снова взвешивают. Массу перенесенного в тигель лигнина определяют по разности первого и второго взвешиваний. Озоление лигнина ведут по методике озоления древесины и рассчитывают массовую долю золы в лигнине в процентах. Для расчета содержания беззольного лигнина массовую долю лигнина в процентах, рассчитанную по одной из двух вышеприведенных формул, умножают на коэффициент обеззоливания Кэ = (100 — А)/100, где А — массовая доля золы в лигнине, %.

2.9.4. Определение лигнина с 72%-ной серной кислотой в модификации ВНПОБумпром

Методика анализа. Навеску воздушно-сухих обессмоленных этиловым эфиром (или другим органическим растворителем) опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе. В колбу добавляют 15 $см^3$ 72%-ной H_2SO_4 и выдерживают в термостате при 24...25°С в течение 2,5 ч, периодически перемешивая содержимое колбы во избежание образования комков. Затем к смеси лигнина с кислотой приливают 200 $см^3$ дистиллированной воды, присоединяют колбу к обратному холодильнику и кипятят на плитке в течение 2 ч.

Фильтрование лигнина проводят на следующий день, чтобы частицы его достаточно укрупнились. Раствор с осадком лигнина фильтруют через сложенные вместе два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры обезволенные «синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина и фильтры тщательно промывают горячей водой из промывалки до полного удаления кислоты (проба с индикатором метиловым оранжевым промывных вод и краев фильтра).

Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашку аналитических весов с разновесами.

Массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m}{g} K_Э \cdot 100,$$

где m — масса лигнина, г; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем (см. 2.4.1).

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5%.

Примечания:

1. При проведении дополнительной обработки древесины щелочью результат умножают вместо Кэ на общий коэффициент эстрагирования Кэщ.

2. При необходимости внесения поправки на золу бумажный фильтр с лигнином помещают в прокаленный до постоянной массы тигель и озоляют по методике озоления древесины (см. 2.3.2). Массу золы вычитают из массы лигнина и проводят расчет по вышеприведенной формуле.

2.9.5. Определение кислоторастворимого лигнина и общего содержания лигнина

При обработке древесины концентрированной серной кислотой часть лигнина, особенно значительная в случае древесины лиственных пород, переходит в раствор. При анализе древесины хвойных пород в 72%-ной H_2SO_4 растворяется 2...3% общего количества лигнина, а при анализе древесины лиственных пород — от 25 до 60%. После разбавления реакционной смеси и кипячения большая часть растворенного лигнина осаждается в виде кислотонерастворимого лигнина (лигнина Класона), а в фильтрате остается *кислоторастворимый лигнин*. Количество кислоторастворимого лигнина зависит от концентрации кислоты на первой стадии гидролиза и продолжительности обработки. При увеличении концентрации и уменьшении времени обработки количество кислоторастворимого лигнина увеличивается. Обычно древесина хвойных пород дает около 3% кнслоторастворимого лигнина от общего количества, древесина лиственных пород — до 15...17%, ткани однодольных растений по выходу кислоторастворимого лигнина занимают промежуточное положение. В препаратах целлюлозы, холоцеллюлозы, а также в технических целлюлозах массовая доля кислоторастворимого лигнина по сравнению с исходной древесиной возрастает, так как под действием делигнифицирующих реагентов дополнительно образуется кислоторастворимый лигнин.

Для получения точных данных о содержании лигнина в древесине и другом растительном сырье необходимо учитывать образующийся при кислотном гидролизе кислоторастворимый

лигнин (особенно при анализе древесины лиственных пород) и рассчитывать общее содержание лигнина.

Количество кислоторастворимого лигнина в растворе определяют с помощью УФ-спектрофотометрии, используя три метода [11, 30]: измерение УФ-поглощения лигнина в области длин волн 205...210 нм (обычно 208 нм); измерение УФ-поглощения при двух длинах волн 280 и 215 нм, что позволяет учесть УФ-поглощение, обусловленное продуктами распада сахаров; измерение УФ-поглощения лигнина при длине волны 280 нм после удаления фурановых альдегидов.

При использовании интенсивного максимума поглощения в области 205...210 нм не требуется удалять фурановые альдегиды, так как они не поглощают УФ-лучей при указанных длинах волн. Однако из-за высокого коэффициента поглощения лигнина относительная ошибка измерений при этом возрастает и для измерений требуются высокочувствительные УФ-спектрофотометры с нижним пределом длин волн 190...200 нм.

В методе определения кислоторастворимого лигнина измерением УФ-поглощения фильтрата на двух длинах волн (280 и 215 нм) используют при расчете .коэффициенты поглощения, определенные на эталонном препарате растворимого лигнина (например, нативного лигнина или лигнина молотой древесины) и модельной смеси из глюкозы, маннозы, ксилозы и глюкуронолактона, подвергнутых обработке серной кислотой в условиях определения лигнина. Концентрацию кислоторастворимого лигнина получают решением системы двух уравнений [11]

$$D_{280} = 0,68c_M + 18c_L$$

$$D_{215} = 0,15c_M + 70c_L$$

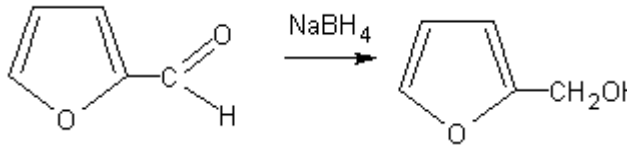
где D_{280} и D_{215} — оптические плотности фильтратов лигнина при длинах волн соответственно 280 и 215 нм и толщине поглощающего УФ-излучение слоя, равной 1 см; 0,68 и 0,15 — коэффициенты поглощения продуктов распада моносахаридов, $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$; 18 и 70—коэффициенты поглощения лигнина, $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$; c_M и c_L — концентрации продуктов распада моносахаридов и кислоторастворимого лигнина в фильтрате, $г/дм^3$.

При совместном решении уравнений получается следующее выражение для концентрации кислоторастворимого лигнина, $г/дм^3$,

$$c_L = \frac{4,53D_{215} - D_{280}}{300}$$

При использовании максимума при 280 нм из фильтрата

необходимо удалять фурфурол (образующийся из нентозанов), поглощающий УФ-лучи при той же длине волны. Один из способов основан на восстановлении фурфурола борогидридом натрия в щелочной среде. Образующийся спирт уже не поглощает УФ-лучей в области 280 нм:



Реакция восстановления протекает очень быстро, практически мгновенно.

В более простом, но менее точном методе удаляют фурфурол дополнительным кипячением реакционной смеси в открытом стакане при поддержании постоянного объема жидкости добавлением горячей воды.

Концентрацию кислоторастворимого лигнина в растворе рассчитывают по градуировочным графикам или удельным коэффициентам поглощения, вычисленным на основе градуировочных графиков. При отсутствии эталонного препарата лигнина и невозможности вследствие этого построить градуировочный график для приближенного расчета можно воспользоваться приведенными в литературе [24] удельными коэффициентами поглощения лигнинов: 19,7...20,7 $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$ для лигнинов молотой древесины хвойных пород и 12,6...14,2 $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$ для лигнинов молотой древесины лиственных пород с расчетом концентрации кислоторастворимого лигнина в растворе, $г/дм^3$ (см. 1.5).

$$c = \frac{D}{kl},$$

где D — оптическая плотность раствора кислоторастворимого лигнина; k — удельный коэффициент поглощения лигнина, $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$; l — толщина кюветы, см, обычно l=1 см.

По-видимому, более правильно применять при расчете большие значения коэффициентов поглощения, так как образование кислоторастворимого лигнина связано с его деструкцией с уменьшением молекулярной массы и увеличением коэффициентов поглощения. Вследствие невозможности получения эталонного препарата, полностью моделирующего кислоторастворимый лигнин, неопределенность будет заложена в самых градуировочных графиках и удельных коэффициентах поглощения. По этой причине абсолютные значения массовой доли кислоторастворимого лигнина в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине или к общему количеству лигнина нельзя считать

точными, но для ее относительной оценки с целью сравнения
этот метод наиболее пригоден.

Разработан микрометод определения общего количества лигнина непосредственно в древесине, основанный на растворении последней в смеси ацетилбромида и уксусной кислоты (1:3 по объему). После разложения избытка реагента измеряют УФ-поглощение раствора при 280 нм [30]. Для построения градуировочного графика используют раствор эталонного препарата лигнина в смеси ацетилбромид-уксусная кислота. В условиях анализа распада углеводов практически не происходит и УФ-поглощение полученного раствора обусловлено только лигнином.

2.9.6. Определение кислоторастворимого лигнина УФ-спектрофотометрическим методом при длине волны 280 нм

Методика анализа (в модификации кафедры химии древесины ЛТА). Навеску воздушно-сухих обессмоленных этиловым эфиром или спиртотолуольной смесью опилок массой около 1 г помещают в коническую колбу (или баночку) вместимостью 50 $см^3$ с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по обычной методике. Добавляют к навеске 15 $см^3$ 72%-ной H_2SO_4 (плотностью 1,64 $г/см^3$) и выдерживают в термостате при температуре 24...25°С в течение 2,5 ч. Содержимое колбы периодически осторожно помешивают во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в стакан вместимостью 1 $дм^3$, вымывая лигнин из колбы горячей дистиллированной водой в количестве 560 $см^3$. Кипятят лигнин с разбавленной кислотой в открытом стакане на плитке (в вытяжном шкафу) в течение 5 ч, поддерживая примерно постоянный уровень жидкости периодическим добавлением горячей дистиллированной воды. Оставляют стакан на 24 ч (в темноте) для укрупнения и оседания частиц лигнина.

После этого раствор с осадком лигнина фильтруют через два уравновешенных на аналитических весах и вложенных один в другой бумажных фильтра (фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 150 мм) на стеклянной конусообразной воронке. Края фильтра должны быть ниже края воронки. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$. Лигнин и фильтры отмывают горячей дистиллированной водой (400 $см^3$) и присоединяют промывные воды к фильтрату в мерной колбе.

Продолжают промывку горячей водой (из промывалки) до

полного удаления кислоты (проба с индикатором метиловым оранжевым промывных вод и краев фильтра). Эти промывные воды отбрасывают.

Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы. Окончательно взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашку аналитических весов с разновесом.

Массовую долю *кислотонерастворимого лигнина* (лигнина Класона) $L_{кн}$, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле, приведенной выше (см. с. 164).

Для определения *кислоторастворимого лигнина* фильтрат с первой порцией промывных вод в мерной колбе доводят дистиллированной водой до объема 1 дм^3. Для фотометрирования пипеткой отбирают пробы раствора 5...20 см^3, в зависимости от концентрации лигнина, и разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 50 см^3. Объем пробы, отбираемой на фотометрирование, подбирают таким образом, чтобы измеряемая оптическая плотность находилась в пределах 0,3...0,7. При малой концентрации лигнина раствор не разбавляют. Затем измеряют на УФ-спектрофотометре оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя раствора 1 см при длине волны 280 нм для хвойного лигнина и 278 нм для лиственного лигнина и однодольных растений. Концентрацию кислоторастворимого лигнина в разбавленном фильтрате, г/дм^3, находят по градуировочным графикам, построенным по оптической плотности растворов соответствующих препаратов диоксанлигнина. На рис. 2.15. приведены примеры градуировочных графиков для лигнинов различного происхождения.

Массовую долю кислоторастворимого лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$L_{кр} = \frac{c \cdot 50}{vg} K\text{э} \cdot 100,$$

где с — концентрация кислоторастворимого лигнина в разбавленном фильтрате, г/дм^3; v — объем пробы фильтрата, взятый на фотометрирование, см^3, для неразбавленного раствора v = = 50 см^3; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; Кэ — коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

В случае применения дополнительной щелочной обработки древесины вместо коэффициента Кэ в расчетах используют

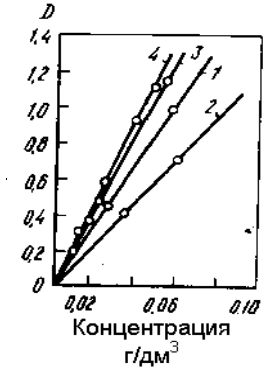


Рис. 2.15. Градуировочные графики для лигнинов различного происхождения:
1 хвойные лигнины, 2 лиственные лигнины; 3,4 лигнины однодольных растений

общий коэффициент экстрагирования Кэщ, При необходимости проводят озоление лигнина и в расчет вносят поправку на золу (см. 2.9.4).

Общее содержание лигнина будет равно сумме кислотонерастворимого $L_{кн}$ и кислоторастворимого $L_{кр}$ лигнинов

$$L=L_{кн}+L_{кр},$$

Примечания:

1. При использовании для определения кислоторастворимого лигнина модификаций метода ВНПОБумпрома (см. 2.9.4) или Комарова (см. 2.9.3) дополнительному кипячению в открытом стакане (в течение 5 ч) подвергают фильтрат с добавленной к нему первой порции промывных вод (350...400 $см^3$), после чего стакан оставляют в темноте на 24 ч. Затем раствор в мерной колбе доводят до 1 $дм^3$ дистиллированной водой и проводят фотометрирование: Если после стояния в течение 24 ч появляется осадок, его отфильтровывают через два уравновешенных бумажных фильтра (см. выше). При расчете массу дополнительного осадка прибавляют к массе основного осадка лигнина.

2. Применение нафталиновой подушки для фильтрования осадка лигнина перед УФ-спектрофотометрическим анализом не допускается.

3. При анализе древесины тропических пород рекомендуют объем концентрированной серной кислоты увеличить до 20 $см^3$; обработку 72%-ным раствором H_2SO_4 при 24...25°С в течение 2,5 ч можно заменить обработкой 67%-ным раствором H_2SO_4 сначала в течение 5 мин при 0°С, а затем при 20°С в течение 16 ч.

Построение градуировочных графиков. В качестве эталонного препарата лигнина используют диоксанлигнин, выделенный из соответствующего растительного источника (древесины хвойной породы, например ели, лиственной породы, например березы, однолетнего растительного сырья). Готовят 10 растворов эталонного диоксанлигнина в диоксан-воде (9:1) с концентрацией от 0,01 до 0,1 г/$дм^3$ и измеряют их оптические

плотности при соответствующей длине волны. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график, откладывая по оси абсцисс концентрации раствора лигнина, а по оси ординат значения оптической плотности. При отсутствии эталонного препарата для расчета можно использовать удельные коэффициенты поглощения лигнинов, приведенные на с. 167.

Восстановление фурфурола борогидридом натрия. Из разбавленного фильтрата в мерной колбе (1 $дм^3$) отбирают пипеткой в мерную колбу на 50 $см^3$ пробы раствора 5...20 $см^3$, как указано выше, добавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции, 5 $см^3$ раствора борогидрида натрия (растворяют 2 г $NaBH_4$ в 1 $дм^3$ раствора гидроксида натрия концентрацией (NaOH) 0,05 моль/$дм^3$) и хорошо перемешивают. Раствор после восстановления подкисляют раствором серной кислоты концентрацией (1/2H_2SO_4) 0,1 моль/$дм^3$ до pH 6 (для полного перевода фенольных гидроксильных групп лигнина в неионизированную форму), доводят до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность, как указано выше, с последующим расчетом по градуировочным графикам или удельным коэффициентам поглощения.

Глава 3
ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

3.1. ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ИХ АНАЛИЗ

Важнейшими продуктами химической, химико-механической и механической переработки древесины в ЦБП являются техническая целлюлоза и другие волокнистые полуфабрикаты [24]: целлюлоза высокого выхода, полуцеллюлоза и различные виды древесной массы (дефибрерная, рафинерная, термомеханическая и химико-термомеханическая).

Технические целлюлозы можно подразделить как по методам варки (натронные, сульфатные, сульфитные и др.), так и по направлениям их дальнейшей переработки (целлюлозы для бумаги и картона и целлюлозы для химической переработки). Для производства технической целлюлозы с выходом 40...60% применяют щелочные методы варки (натронная варка, натронно-кислородная, натронная с антрахиноном (АХ), сульфатная, полисульфидная), а также сульфитные варки (кислая сульфитная, бисульфитная и ступенчатые варки).

Варку целлюлозы для химической переработки осуществляют кислым сульфитным методом и сульфатным с предгидролизом. Выход целлюлозы изменяется соответственно в пределах 35...42% и 30...35%.

Целлюлозу высокого выхода (ЦВВ) производят с выходом 55...70% как сульфатным, так и сульфитным методами варки. Производство *полуцеллюлозы* включает многочисленные методы: нейтрально-сульфитную, сульфитную, щелочно-сульфитную, натронную варки и варку с зеленым щелоком. Выход полуцеллюлозы колеблется в пределах 65...92%. Следует отметить, что полуфабрикат после варки в производстве полуцеллюлозы и ЦВВ в отличие от технической целлюлозы требует дополнительной механической обработки (размола в рафинере) для получения волокнистого материала.

Древесную массу с выходом 80...99% производят механическими методами (обработка на дефибрерах и дисковых рафинерах) главным образом из древесины хвойных пород. Химико-механические и химико-термомеханические методы несколько снижают выход волокнистого полуфабриката (65...90%), но позволяют использовать древесину не только хвойных, но и лиственных пород.

Волокнистые полуфабрикаты после варки содержат нецеллюлозные примеси, поглощающие свет (лигнин, смолы, красители и др.) и вследствие этого имеют низкую белизну. Для достижения более высокой белизны небеленые волокнистые материалы подвергаются отбелке по многоступенчатым схемам, которые включают в себя ступени отбелки различными отбеливающими реагентами и промежуточные щелочные обработки. При получении целлюлозы для химической переработки, с. целью удаления нецеллюлозных полисахаридов и придания целлюлозным волокнам определенных физико-химических свойств, в многоступенчатые схемы отбелки вводят стадию щелочного, облагораживания (горячего или холодного).

Волокнистые полуфабрикаты (ВПФ), полученные при разных методах варки и отбелки, характеризуются неодинаковыми химическими и физико-химическими показателями. Эти свойства полуфабрикатов оказывают большое влияние на дальнейший технологический процесс переработки ВПФ и качество получаемых из них продуктов. Поэтому ВПФ в зависимости от их назначения должны отвечать определенным требованиям, которые регламентируются государственными стандартами (ГОСТами), регулярно пересматриваемыми, и техническими условиями.

Наиболее высокие требования предъявляются к целлюлозам

для химической переработки (применяемым в производстве

искусственных волокон, пленок и др.). Целлюлоза должна иметь низкое содержание нецеллюлозных примесей (гемицеллюлоз, остаточного лигнина, золы, смол и жиров) и обладать высокими однородностью по молекулярной массе и реакционной способностью.

Древесная масса, полуцеллюлоза и ЦВВ, используемые в производстве бумаги и картона, характеризуются в основном механическими прочностными свойствами и белизной. В отдельных случаях в целлюлозах, предназначенных для специальных видов бумаги, нормируются массовая доля альфа-целлюлозы и вязкость растворов целлюлозы.

В данном разделе учебного пособия основное внимание уделяется аналитическим методам испытаний целлюлозы, предназначенной для химической переработки. При этом приводятся методы анализа как стандартные, так и специальные физико-химические, применяемые в теоретических научных исследованиях. Однако исчерпывающую оценку качества целлюлозы для химической переработки дать только с помощью многочисленных химических и физико-химических методов анализа часто не представляется возможным. В связи с этим широко используют предварительную переработку целлюлозы в ее производные (сложные и простые эфиры) в лабораторных условиях и на опытных установках.

Анализы целлюлозы могут быть условно разделены на следующие группы:

определение степени чистоты целлюлозы, характеризуемой содержанием в ней нецеллюлозных примесей (золы, смол и жиров, остаточного лигнина и пентозанов);

установление химического состава целлюлозы (определение карбонильных и карбоксильных групп);

исследование степени деструкции целлюлозы — определение содержания фракций альфа-, бета- и гамма-целлюлозы, растворимости целлюлозы в растворах гидроксида натрия, медного числа, а также определение средней степени полимеризации целлюлозы и вязкости ее растворов;

определение неоднородности целлюлозы по молекулярной массе;

установление характеристик надмолекулярной структуры целлюлозы с использованием определения степени набухания целлюлозы в растворе гидроксида натрия, а в научных исследованиях — методов ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и др.

Многие из предлагаемых химических и физико-химических методов являются условными, т. е. получаемые результаты

зависят от условий проведения анализа (например, определение

жесткости целлюлозы по перманганатному числу, массовой доли
альфа-целлюлозы, медного числа и др.)- Поэтому при выполнении анализов необходимо строго соблюдать указанные в методике параметры (температуру, продолжительность обработки, концентрацию реагентов и др.).

3.1.1. Подготовка проб технических целлюлоз для анализа

Достоверные данные химического анализа технической целлюлозы могут быть получены только при правильном проведении отбора представительной пробы и ее подготовки к тому или другому испытанию. Метод отбора проб должен обеспечивать получение воспроизводимых результатов анализов по всем показателям для всей партии технической целлюлозы.

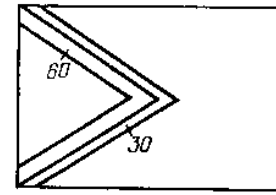
В соответствии с ГОСТ 7004—78 для контроля качества партии целлюлозы сначала составляют выборку единиц продукции (кипа, рулон, мешок) без повреждений и наружных дефектов. Объем выборки возрастает с увеличением партии и составляет примерно 0,4...10%.

Приготовление пробы для испытаний производится в три приема: отбор первичных проб; составление из первичных проб объединенной пробы; приготовление конечной пробы. *Первичные пробы* отбираются из каждой единицы продукции выборки, например из середины каждой трети отобранной кипы составляется первичная проба массой не менее 500 г, при этом пять верхних и нижних листов отбрасываются. Каждый лист первичной пробы разрезают пополам. Одна половина листа предназначается для определения сорности, белизны, массы 1 $м^2$ и других испытаний. Из второй половины каждого листа вырезают две полоски: одна шириной около 60, другая 30 мм (рис. 3.1).

Полоски шириной 30 мм предназначаются для определения только влажности партии целлюлозы. Они должны быть быстро, непосредственно на месте отбора проб, перенесены в чистые, тщательно высушенные и герметически закрывающиеся стеклянными или резиновыми пробками банки. Полоски шириной 60 мм служат для проведения химических и физико-химических испытаний; их также помещают в закрывающиеся банки.

Из объединенной пробы отбирают *конечную пробу* для химических испытаний, требующих соответствующей предварительной подготовки. Подготовка проводится двумя способами: мокрый размол и приготовление рыхлой отливки; измельчение сухого целлюлозного листа.

Рис. 3.1. Схема разрезания листа целлюлозы для анализа



Приготовление отливок (по ГОСТ 19318—73). Навеску массой около 20 г из конечной пробы разрывают на куски, помещают в широкогорлый сосуд (стакан), заливают 2000 $см^3$ дистиллированной воды и оставляют на 1 ч для набухания. Затем набухшую целлюлозу разбивают на волокна в лабораторной мешалке. Время перемешивания составляет 3...5 мин при частоте вращения мешалки 48 $с^{-1}$, далее перемешивание продолжается при частоте вращения 16 $с^{-1}$ в течение 30 мин. Полученную однородную суспензию целлюлозы (без пучков волокон) разбавляют 2000 $см^3$ дистиллированной воды и на фарфоровой воронке с полотняным фильтром приготавливают отливки массой 40 $г/м^2$. Объем целлюлозной суспензии для одной отливки 200 $см^3$. Далее отливки высушивают в сушильном шкафу при температуре (50±1)°С в течение 3 ч и разрывают на небольшие куски. На полученных отливках определяют следующие показатели: вязкость растворов целлюлозы, среднюю степень полимеризации, неоднородность по молекулярной массе, медное число, карбонильные и карбоксильные группы.

Для определения содержания в целлюлозе смол и жиров, остаточного лигнина, пентозанов, содержания альфа-целлюлозы и растворимости в щелочах отобранная объединенная проба целлюлозы разрезается на кусочки определенного размера для каждого анализа. Для определения золы и ее состава измельчение целлюлозы осуществляют вручную.

Подготовленные пробы целлюлозы как в виде отливок, так и нарезанных кусочков для выравнивания влажности выдерживают не менее 30 мин на воздухе в помещении лаборатории. Затем их помещают в сухие, чистые, герметически закрывающиеся банки и тщательно перемешивают. Перед анализом подготовленные пробы следует выдержать в банке не менее 3 ч. При хранении пробы целлюлозы должны быть защищены от действия прямого солнечного света. При выполнении всех анализов целлюлозы следует руководствоваться общими указаниями к проведению химического анализа (см. 2.1.4).

3.1.2. Определение влажности

Целлюлоза подобно древесине всегда содержит некоторое количество гигроскопической влаги, которую необходимо определить в отдельных пробах перед проведением химических и физико-химических анализов. Для определения влажности целлюлозы используют те же методы испытаний, что и для древесины, но в них наблюдается некоторая специфичность. Ниже приведены два метода определения влажности, основанные на высушивании целлюлозы до постоянной массы.

Методика анализа (по ГОСТ 16932—82). Этот метод основан на определении потери массы целлюлозы при сушке ее до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С.

Подготовленную пробу целлюлозы (полоска шириной 30 мм) разрывают на кусочки и берут навеску массой около 5 г в предварительно высушенном до постоянной массы бюксе. Открытый бюкс с навеской и крышку бюкса помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре (103±2)°С в течение 3...4 ч. Высушенный бюкс с навеской закрывают в сушильном шкафу рядом стоящей крышкой и переносят в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры, и взвешивают. После первого взвешивания бюкс с навеской снова помещают в сушильный шкаф для повторной сушки до получения постоянной массы.

Влажность целлюлозы, %, вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m — масса пустого бюкса, г; m_1 — масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 — масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,1%.

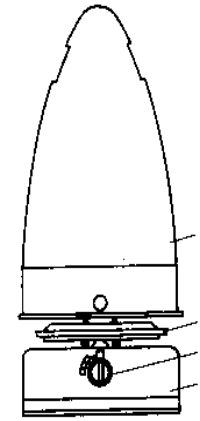
Коэффициент сухости целлюлозы рассчитывают по формуле

$$K_{сух} = \frac{100 - W}{100}.$$

Во всех последующих химических анализах для расчета массы абсолютно сухой навески целлюлозы g массу взятой воздушно-сухой навески умножают на Ксух.

Примечание. При определении влажности целлюлозы сразу после варки или отбелки (мокрой целлюлозы) продолжительность первой сушки увеличивают до 6...8 ч.

Рис. 3.2. Прибор для ускоренного определения влажности



Методика анализа по ускоренному методу. Потерю массы определяют при сушке целлюлозы лампой инфракрасного излучения при температуре 125...135°С до постоянной массы [18]. Для проведения анализа используют прибор, представленный на рис. 3.2. Составными частями прибора являются: основание 1, реле времени 2, стол 3, кожух 4, в котором установлена инфракрасная лампа. Пуск прибора и вращение столика осуществляют путем поворота рукоятки реле времени по часовой стрелке.

Навеску массой около 0,5 г взвешивают в предварительно высушенной чашке прибора (или в бюксе) и устанавливают на столик. Для удобства установки чашки кожух прибора поворачивают на угол 90°, а затем возвращают в исходное положение. Навеску высушивают под лампой в течение 5 мин, затем чашку помещают для охлаждения в эксикатор и взвешивают. Повторные сушки проводят в течение 2...3 мин с предварительным перемешиванием целлюлозы. Влажность, %, вычисляют по вышеприведенной формуле.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗАХ

Присутствие в технической целлюлозе различных примесей, таких, как минеральные вещества, смолы и жиры, остаточный лигнин и пентозаны, характеризует степень ее чистоты и определяет возможность дальнейшей переработки целлюлозы в различные ее производные. Все нецеллюлозные примеси, по существу, являются нежелательными и количество их в целлюлозе для химической переработки должно быть минимальным. Отрицательное их влияние на технологический процесс переработки и свойства готовых искусственных волокон и пленок изучено и освещено в литературе достаточно подробно [14, 15, 22].

Зольность целлюлозы существенно влияет на процессы получения вискозных и ацетатных волокон и пленок. Даже незначительное повышение общего содержания золы в целлюлозе приводит к нарушению режима производства эфиров целлюлозы и

ухудшению свойств готовой продукции. При использовании цел-

люлозы для химической переработки имеет значение не только
массовая доля золы, но и ее состав.

Ионы металлов переменной валентности (железо, марганец) оказывают сильное влияние на окислительную деструкцию целлюлозы во время предсозревания щелочной целлюлозы в процессе получения вискозного волокна. Соединения кальция и кремния ухудшают процесс фильтрации вискозы. Кроме того, соли кальция способствуют увеличению засоряемости фильер вследствие образования гипса (при реакции с серной кислотой) во время формования волокна, что приводит к обрыву нити.

Реакционная способность целлюлозы при ацетилировании также в значительной степени зависит от содержания в ней различных солей. Даже небольшие количества сульфатов, особенно сульфата магния, присутствующих в целлюлозе, снижают скорость ацетилирования, тогда как силикаты и другие соли марганца ускоряют реакцию. Катионы натрия, железа и меди вызывают помутнение растворов ацетатов целлюлозы. В присутствии зольных элементов происходят заметные изменения и в растворах нитратов целлюлозы. Например, щелочно-земельные и поливалентные металлы повышают вязкость концентрированных растворов. Вследствие вышеизложенного в целлюлозах для химической переработки содержание золы согласно требованиям стандартов не должно превышать 0,07...0,12%.

Содержание золы в беленых и небеленых целлюлозах, идущих на производство бумаги и картона, не нормируется, за исключением целлюлозы для выработки электроизоляционных бумаги и картонов. Присутствие в целлюлозах солей, являющихся сильными электролитами, понижает диэлектрические свойства целлюлозы, что имеет отрицательное значение при ее использовании для электроизоляционных видов бумаги. Зольность целлюлозы для электроизоляционных бумаги и картона не должна превышать 0,25 и 0,51%, соответственно.

Повышенное содержание смол и жиров в целлюлозе, применяемой для получения вискозного волокна, нежелательно по нескольким причинам. Прежде всего эти примеси вызывают увеличение содержания воздуха в вискозе, повышают стабильность его пузырьков и тем самым затрудняют процесс их удаления из вискозы. Кроме того, жиры и смолы засоряют отверстия фильер, а при сушке волокна разлагаются и остаются на нем в виде желтых пятен. Однако в литературе имеются и противоположные мнения. Отмечается, что вискоза, полученная из целлюлозы, не содержащей смол и жиров, труднее фильтруется. Поэтому остаточная массовая доля смолы в

целлюлозе для вискозообразования должна быть не менее 0,06%,
но и не более 0,3%. В процессе ацетилирования содержащиеся

в целлюлозе смолы и жиры в значительной мере определяют желтую окраску ацетата целлюлозы.

Лигнин, остающийся в целлюлозе, как правило, понижает ее реакционную способность, ухудшает ее набухание и растворимость полученных эфиров. С увеличением содержания остаточного лигнина замедляется окислительный распад макромолекул целлюлозы в процессе предсозревания щелочной целлюлозы, повышается жесткость искусственных волокон.

Большое влияние как на свойства целлюлозы, так н на качество искусственных волокон и пленок оказывают гемицеллюлозы. Вследствие меньшей длины цепей они легко переходят в раствор при мерсеризации и загрязняют щелочь, а это влечет за собой необходимость ее очистки и, следовательно, усложнение технологического процесса. Маннаны и ксиланы, несмотря на более высокую скорость ацетилирования по сравнению с целлюлозой, образуют ацетаты с низкой растворимостью, что приводит к помутнению растворов ацетатов целлюлозы. Гемицеллюлозы влияют и на вязкость растворов ацетатов целлюлозы.

Таким образом, определение примесей целлюлозы является одним из необходимых условий для характеристики целлюлозы для химической переработки.

3.2.1. Определение содержания золы

Количество золы в целлюлозе характеризует содержание в ней минеральных веществ, состав которых обусловлен используемой древесиной, солями жесткости воды, применяемой в технологическом процессе варки и отбелки, механическими загрязнениями из растворов химикатов и используемого оборудования. Метод определения общего содержания золы основан на сжигании и прокаливании навески целлюлозы при определенной температуре до полного удаления углерода. Содержание отдельных элементов в полученной золе целлюлозы определяют с помощью химического и спектрального методов.

Спектральным методом определяют содержание катионов в золе целлюлозы, предназначенной для химической переработки и производства электротехнической бумаги. Сущность метода заключается в сжигании пробы исследуемой золы целлюлозы в дуге переменного тока и фотографировании спектра излучения на фотопластинку. По интенсивности линий спектра определяют содержание каждого элемента золы (ГОСТ 19877—82). Спектральный метод определения элементов золы в сравнении с химическим методом значительно ускоряет проведение анализа,

позволяет получать более точные результаты и в настоящее

время широко применяется в технологическом контроле ЦБП.

При определении содержания золы в целлюлозе по ГОСТ 18461—73 целлюлозу измельчают на кусочки размером примерно 10Х10 мм вручную без применения ножей и другой металлической аппаратуры, так как остающиеся на волокне мельчайшие частицы металла могут исказить результаты. Такое условие подготовки образца для анализа особенно необходимо соблюдать при дальнейшем определении составляющих компонентов золы. Сжигание целлюлозы следует проводить осторожно при возможно более низкой температуре, чтобы избежать воспламенения и возможной потери золы.

Методика анализа. Для анализа используют воздушно-сухую измельченную вручную целлюлозу. Масса навески целлюлозы зависит от ее предполагаемой зольности. Навеску берут с таким расчетом, чтобы масса золы составляла 10...20 мг. Чем ниже зольность целлюлозы, тем больше должна быть масса навески:

Массовая доля золы, %	>0,50	0,50…0,20	0,20…0,12
Навеска абсолютно сухой целлюлозы, г	5	10	20
Массовая доля золы, %	0,12…0,08	0,08…0,04	<0,04
Навеска абсолютно сухой целлюлозы, г	30	40	50

Навеску целлюлозы определенной массы помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель и осторожно обугливают в муфельной печи при температуре около 300°С, не допуская воспламенения целлюлозы. Если навеска не помещается сразу в тигель, то ее сжигают частями. Затем золу прокаливают в течение 3 ч при температуре (575±25)°С до исчезновения темных частиц углерода. Тигель с золой извлекают из муфельной печи с помощью тигельных щипцов, несколько секунд охлаждают на воздухе на несгораемой подставке и помещают в эксикатор. Охлажденный до комнатной температуры тигель с минеральным остатком взвешивают. Прокаливание тигля с золой повторяют по 1 ч до получения постоянной массы.

Массовую долю золы, % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m — масса пустого тигля, г; m_1 — масса тигля с золой

после прокаливания, г; g — абсолютно сухая навеска целлюлозы, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать следующих значений:

Массовая доля золы, %	<0,10	0,10…0,20	>0,20
Допустимые расхождения, %	0,01	0,04	0,06

3.2.2. Определение смол и жиров

Массовая доля смол и жиров в целлюлозе, предназначенной для химической переработки, колеблется в пределах от 0,06 до 0,07% для сульфатной предгидролизной и от 0,2 до 0,3% для сульфитной. Состав смол и жиров в целлюлозе зависит как от методов варки и отбелки, так и от исходной древесины. Целлюлоза, полученная из древесины хвойных пород, содержит большее количество смолистых веществ, чем целлюлоза из древесины лиственных пород. Однако в целлюлозах из лиственных пород, особенно в березовой технической целлюлозе, содержатся экстрактивные нейтральные соединения, которые подобно смолистым веществам целлюлозы из хвойных пород вызывают затруднения в технологических процессах получения и переработки производных целлюлозы.

Сущность метода определения смол и жиров в целлюлозе, как и для древесины, заключается в многократном экстрагировании волокнистого полуфабриката органическими растворителями с последующей отгонкой растворителя, сушкой и взвешиванием. В зависимости от применяемого растворителя результаты определения массовой доли смол и жиров в целлюлозе будут различными. До настоящего времени в разных странах для более полного выделения смол и жиров используют смесь двух растворителей (спирт-толуол) или последовательное экстрагирование двумя или тремя растворителями. Экстрагирование целлюлозы осуществляют в аппарате Сокслета. Устройство и принцип действия аппарата для экстрагирования см. в разделе 2.4.1.

По ГОСТ 6841—77 для определения содержания смол и жиров в целлюлозе в качестве растворителя используют дихлорметан (метиленхлорид). Температура кипения дихлорметана равна 40°С. Дихлорметан трудногорючая жидкость, не взрывоопасен в смеси с воздухом, но токсичен. Работу с дихлорметаном следует проводить в вытяжном шкафу.

Методика анализа. Навеску массой около 20 г воздушно-

сухой целлюлозы, предварительно нарезанной на кусочки 1,0X1,0 см, помещают в насадку для экстрагирования вмести-

мостью 150 см^3. В сифонную трубку насадки предварительно вводят небольшое количество обессмоленной ваты, смоченной дихлорметаном. При этом уровень навески целлюлозы должен быть на 1,0...1,5 см ниже уровня сифонной трубки. В предварительно высушенную и взвешенную до постоянной массы колбу аппарата наливают дихлорметан в количестве, в 1,5 раза превышающем объем насадки. Соединяют насадку с холодильником и колбой, ставят аппарат на нагревательную плитку с закрытым электрообогревом. Перед включением электрообогрева пускают в холодильник воду со скоростью, обеспечивающей полную конденсацию паров растворителя. Экстрагирование проводят в течение 3 ч (за это время должно произойти 24 слива). По окончании экстрагирования отгоняют через экстрактор чистый растворитель до тех пор, пока в колбе не останется 5...7 см^3 экстракта. Колбу с экстрактом сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С в течение 3...4 ч с последующим доведением до постоянной массы.

Массовую долю смол и жиров, %, вычисляют по формуле

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m — масса сухой колбы, г; m_1 — масса колбы с экстрактом после сушки, г; g — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 30% среднего значения.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования

$$K_Э = \frac{100 - E}{100},$$

который используют при расчете массовой доли лигнина, неоднородности целлюлозы по молекулярной массе и др.

3.2.3. Определение остаточного лигнина

Технические целлюлозы как небеленая, так и отдельные виды беленой содержат некоторое количество остаточного лигнина. Последний представляет собой смесь лигнина и продуктов его реакций, остающихся в технической целлюлозе после делигнификации древесного сырья при варке и после отбеливания небеленой целлюлозы. Остаточный лигнин в целлюлозах, особенно в беленых, является сильно видоизмененным продуктом и количественное определение его представляет собой трудную задачу.

Все методы, используемые для определения остаточного лигнина в целлюлозе, можно подразделить на прямые и косвенные.

Прямые методы (непосредственное выделение лигнина из целлюлозы) основаны на гидролизе целлюлозы концентрированными кислотами. Однако эти методы при использовании для технических целлюлоз имеют ряд существенных недостатков: длительность и трудоемкость анализа и значительная часть лигнина (большая по сравнению с лигнином древесины) растворима в кислоте (кислоторастворимый лигнин). На точность результатов определения лигнина в целлюлозе оказывают влияние условий гидролиза (вид кислоты и ее концентрация, температура и продолжительность, см. 2.9); природа самой целлюлозы и предварительная ее подготовка к анализу (измельчение и экстрагирование).

Одной из причин, приводящей к ошибкам определения массовой доли остаточного лигнина в целлюлозе, является гумификация углеводов в процессе гидролиза. Продукты гумификации более легко образуются при гидролизе лиственной целлюлозы по сравнению с хвойной. Поэтому продолжительность гидролиза при определении лигнина в лиственной целлюлозе должна быть несколько уменьшена.

Массовая доля кислоторастворимого лигнина изменяется в зависимости как от применяемого метода, так и от вида исходной целлюлозы. При анализе сульфитных целлюлоз образуется больше кислоторастворимого лигнина, чем при определении лигнина в сульфатных целлюлозах. Это объясняется различным химическим составом лигнина, образующегося в разных процессах варки.

Большое значение при определении остаточного лигнина имеет предварительное измельчение целлюлозы. Отсутствие в целлюлозной массе комочков и узелков позволяет быстрее проводить гидролиз и получать воспроизводимые результаты. Необходимым условием для определения лигнина, как и в случае анализа древесины, является предварительное удаление смол и жиров путем экстрагирования органическими растворителями. Следует подчеркнуть, что при этом происходит ускорение процесса гидролиза целлюлозы в результате увеличения ее доступности к действию минеральных кислот.

Несмотря на отмеченные недостатки, прямые методы определения остаточного лигнина в целлюлозах, особенно в небеленых, до сих пор широко применяются в научно-исследовательских лабораториях. Предложен ряд модифицированных методов, которые способствуют более быстрому и полному гидролизу (осахариванию углеводной части технической целлюлозы)

и меньшей гумификации образовавшихся сахаров. Так, для

определения остаточного лигнина в небеленой целлюлозе чаще всего применяют метод, основанный на гидролизе целлюлозы смесью концентрированных соляной и серной кислот. Этот метод позволяет более быстро проводить анализ и получать воспроизводимые результаты. Однако для получения точных результатов необходимо учитывать и кислоторастворимый лигнин, который определяют УФ-спектрофотометрическим методом так же, как и при анализе древесины (см. 2.9.6).

Для контроля процессов варки и отбелки целлюлозы на практике наиболее часто используют косвенные методы, в которых определяется не массовая доля остаточного лигнина, а степень делигнификации целлюлозы, косвенно указывающая на содержание лигнина. *Степень делигнификации* — это показатель качества целлюлозы, характеризуемый долей лигнина, удаленного при делигнификации. Иногда рассчитывают относительную степень делигнификации целлюлозы как отношение массы лигнина, удаленного при делигнификации, к массе исходного лигнина в сырье и выражают это отношение в процентах. В основе косвенных методов лежит использование свойства легкой окисляемости лигнина при действии различных специфических окислителей — хлора, брома, перманганата калия, которые разрушают лигнин в условиях анализа, но не воздействуют на целлюлозу. Результаты определения выражают в виде хлорных, бромных и перманганатных чисел, характеризующих так называемую *жесткость* целлюлозы. Жесткие целлюлозы содержат много остаточного лигнина, мягкие мало. Косвенные методы используют только для волокнистых полуфабрикатов с выходом не более 70%. Они малоточны для беленых целлюлоз с очень низким содержанием остаточного лигнина и не применимы к древесным и термомеханическим массам.

В настоящее время наибольшее распространение во всех странах получил метод определения жесткости целлюлозы по *перманганатном у числу* (см. 3.2.5) [16, 18]. При действии на целлюлозу перманганата калия в кислой среде, как предполагают, происходят одновременно два типа реакций: быстрая реакция — окисление лигнина и медленные побочные реакции — разложение перманганата калия другими органическими соединениями и окисление самой целлюлозы. Следовательно, точность результатов анализа будет в значительной мере определяться снижением расхода перманганата калия на побочные реакции. Основными факторами, оказывающими влияние на процесс окисления лигнина, являются продолжительность реакции, температура, концентрация перманганата калия и

степень доступности отдельных целлюлозных волокон, опреде-

ляемая измельчением. Даже небольшие колебания во времени обработки могут привести к значительному изменению расхода окислителя. Повышение температуры обработки приводит к заметному увеличению расхода перманганата калия на окисление одного и того же количества целлюлозы.

Немаловажную роль при определении жесткости по перманганатному числу играет начальная концентрация раствора перманганата калия. Чем выше концентрация раствора перманганата калия, тем больше его расходуется в определенный промежуток времени. На результаты также влияет объем добавляемой серной кислоты, что требует точного ее отмеривания в соответствии с методикой анализа.

Наиболее точные результаты получаются при анализе воздушно-сухой целлюлозы в хорошо измельченном состоянии. Присутствие отдельных узелков (комков) в целлюлозной массе в ходе анализа затрудняет проникновение раствора перманганата калия в отдельные волокна. Таким образом, чтобы получить данные анализа, близкие к истинным значениям жесткости по перманганатному числу, необходимо строго соблюдать условия анализа, определяемые стандартом.

В последнее время для определения остаточного лигнина в целлюлозах, особенно в полубеленой и беленой, рекомендуют использовать спектрофотометрический метод. Этот метод основан на измерении УФ-поглощения лигнина при длине волны около 280 нм в растворе исследуемой целлюлозы в кадоксене. К недостаткам метода можно отнести неполное растворение образцов целлюлозы с высоким содержанием лигнина и трудности растворения больших навесок целлюлозы при очень малом содержании остаточного лигнина. Метод еще недостаточно отработан и используется только в научно-исследовательской практике.

3.2.4. Определение лигнина прямым методом

Метод основан на гидролизе небеленой целлюлозы смесью концентрированной соляной (плотностью 1,19 г/см^3) и 72%-ной серной кислот: в беленых целлюлозах остаточный лигнин определяют с применением 86%-ной H_2SO_4 [16].

Методика анализа для небеленой целлюлозы. Анализируемую целлюлозу предварительно измельчают на кусочки 1Х1,5 мм и экстрагируют дихлорметаном (или другим органическим растворителем) в аппарате Сокслета в соответствии с методикой определения смол и жиров (см. 3.2.2). Из обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы берут навеску массой около 1 г и помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 500 см^3.

Влажность обессмоленмой целлюлозы определяют в отдельной пробе. В колбу с навеской заливают 10 $см^3$ соляной кислоты (плотностью 1,19 $г/см^3$) и ставят па 30 мин в термостат или водяную баню (30±0,5)°С, периодически встряхивая в течение 1 мин через каждые 5...6 мин во избежание образования комков. Затем содержимое охлаждают до комнатной температуры и приливают 90 $см^3$ 72% -ной серной кислоты. Смесь выдерживают в течение 1,5 ч при температуре (20±2)°С, встряхивая через каждые 10...15 мин. По истечении этого времени содержимое колбы разбавляют 150 $см^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор доводят до кипения (в течение 12. ..15 мин), кипятят 1,5. ..2 мин, а затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют. Фильтрование следует проводить на следующий день для укрупнения частиц и облегчения фильтрования. Раствор с осадком лигнина фильтруют через сложенные вместе два уравновешенных на аналитических весах бумажных фильтра (фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 150 мм). Осадок лигнина и фильтры тщательно промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления кислоты. Наличие кислоты в промывных водах и краях фильтров проверяют индикатором метиловым оранжевым.

Фильтры с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С до постоянной массы и взвешивают верхний фильтр с лигнином, помещая нижний фильтр на чашку аналитических весов с разновесами.

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина, % к абсолютно сухой необессмоленной целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L_{кн} = \frac{m}{g} K\text{э} \cdot 100,$$

где m — масса лигнина, г; g — масса навески абсолютно сухой обессмоленной целлюлозы, г; Кэ — коэффициент экстрагирования.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5%.

Методика анализа для беленой целлюлозы. Из предварительно измельченной и обессмоленной воздушно-сухой целлюлозы (см. 3.2.2) берут навеску массой около 1 г (влажность определяют в отдельной пробе), помещают в сухой стакан вместимостью 500 $см^3$. Целлюлозу смачивают 10 $см^3$ дистиллированной воды и через 10 мин охлаждают в бане с проточной водопроводной холодной водой. К содержимому стакана приливают мерным цилиндром 25 $см^3$ 86%-ной H_2SO_4,. Во избежание деструкции целлюлозы (обугливания) кислоту до-

бавляют небольшими порциями, тщательно перемешивая стеклянной палочкой и не допуская разогрева. Затем стакан выдерживают в термостате (или водяной бане) в течение 4 ч при температуре 18...22°С, периодически перемешивая содержимое стакана. По окончании растворения целлюлозы в стакан вливают при помешивании 250 $см^3$ дистиллированной воды, смесь нагревают на электроплитке с асбестовой сеткой до кипения и кипятят в течение 5 мин. После этого стакан помещают сначала в кипящую водяную баню на 1 ч, а затем в баню с холодной водой на 15 мин. Раствор с осадком фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы стеклянный пористый фильтр, применяя нафталиновую подушку (см. 2.9.2). Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения следов серной кислоты (по метилоранжу). Фильтр с осадком сушат до постоянной массы и взвешивают. Массовую долю кислотонерастворимого лигнина, % к абсолютно сухой необессмоленной целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L_{кн} = \frac{m_1 - m}{g} K\text{э} \cdot 100,$$

где m — масса стеклянного пористого фильтра, г; m_1 — масса стеклянного пористого фильтра с лигнином после сушки, г; g — масса навески воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы, г; Кэ — коэффициент экстрагирования.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 30% среднего, значения.

Методика определения кислоторастворимого лигнина. Для определения кислоторастворимого лигнина используют смеси лигнина с кислотой, полученные по вышеуказанным методикам определения кислотонерастворимого лигнина в беленой и небеленой целлюлозах. Смесь переносят в стакан вместимостью 1 $дм^3$, вымывая лигнин из колбы горячей дистиллированной водой в количестве 560 $см^3$. Кипятят лигнин с разбавленной кислотой в открытом стакане на плитке (в вытяжном шкафу) в течение 5 ч. Дальнейший ход анализа и расчет см. 2.9.4. С целью получения более точных результатов при построении градуировочного графика рекомендуется использовать лигнин, осажденный из отработанных варочных щелоков, например щелочной лигнин или лигносульфонаты в случае анализа целлюлоз, полученных соответственно щелочными и сульфитными методами варки, с подбором подходящего растворителя.

Общее содержание лигнина будет равно сумме кислотонерастворимого и кислоторастворимого лигнинов

$$L = L_{кн} + L_{кр}$$

3.2.5. Определение жесткости целлюлозы по перманганатному числу

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу — это показатель качества, зависящий от содержания остаточного лигнина и определяемый по расходу раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/дм^3 на окисление лигнина в 1 г абсолютно сухой целлюлозы в условиях, установленных стандартом и предусматривающих 50%-ное поглощение перманганата калия (за рубежом этот показатель называют числом Каппа). Расход раствора перманганата калия определяют иодометрическим методом

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5I_2 + 8H_2O,$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Для образцов целлюлозы с разным содержанием лигнина, чтобы поддерживать (50±20) %-ное поглощение перманганата калия в конце реакции, подбирают массу навески целлюлозы в пределах от 0,1 до 10 г. Если известно приблизительное содержание лигнина в целлюлозе и если на реакцию задается 100 см^3 раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/дм^3, то навеску можно найти по табл. 3.1.

3.1. НАВЕСКА АБСОЛЮТНО СУХОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ m, г, ПРИ ИЗВЕСТНОМ СОДЕРЖАНИИ ЛИГНИНА

Поглощение $KMnO_4$,%	Массовая доля лигнина Класона, %	m при увеличении массовой доли лигнина на 1, 2, 3, ... %									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0	-	4,70	2,35	1,55	1,15	0,92	0,76	0,65	0,57	0,50
50		-	8,10	4,10	2,67	2,00	1,60	1,34	1,14	0,99	0,88
70		-	12,50	6,20	4,10	3,05	245	2,00	1,73	1,50	1,34
30		0,45	0,41	0,37	0,35	0,32	0,30	0,28	0,26	0,25	0,24
50	10	0,79	0,71	0,65	0,60	0,56	0,50	0,49	0,46	0,43	0,41
70		1,20	1,09	0,99	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70	0,66	0,62
30	20	0,22	0,21	0,20	-	-	-	-	-	-	-
50		0,39	0,37	0,35	-	-	-	-	-	-	-
70		0,39	0,56	0,53	-	-	-	-	-	-	-

В случае, когда содержание лигнина неизвестно, проводят предварительное определение расхода раствора перманганата калия в соответствии с изложенной ниже методикой анализа. Если он выходит за пределы 30...70%, но находится в интервале 10...80%, массу навески можно рассчитать по формуле

$$m_{50} = m_x G$$

где m_{50} — масса абсолютно сухой целлюлозы для 50%-ного поглощения перманганата калия, г; m_x — масса абсолютно сухой целлюлозы при х%-ном (предварительно определенном) поглощении перманганата калия, г; G — фактор пересчета (табл. 3.2).

32. ФАКТОР ПЕРЕСЧЕТА G

Поглощение перманганата калия, %	G при увеличении поглощения $KMnO_4$ на 1, 2, 3, ... %									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	5,69	5,13	4,67	4,29	3,96	3,67	3,42	3,21	3,01	2,84
20	2,69	2,55	2,43	2,31	2,21	2,11	2,03	1,95	1,87	1,80
30	1,74	1,68	1,62	1,57	1,52	1,47	1,43	1,39	1,35	1,31
40	1,27	1,24	1,21	1,18	1,15	1,12	1,09	1,07	1,05	1,02
50	1,00	0,98	0,96	0,94	0,92	0,90	0,89	0,87	0,85	0,84
60	0,82	0,81	0,79	0,78	0,77	0,75	0,74	0,73	0,72	0,71
70	0,70	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61

Ниже приводятся две методики определения жесткости целлюлозы по перманганатному числу — методика ГОСТ 10070 — 74 и Международного комитета анализов целлюлозы.

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 10070—74). Массу навески выбирают с учетом вышеприведенных указаний.

А. Подготовленную навеску воздушно-сухой небеленой целлюлозы разбивают в 270 $см^3$ дистиллированной воды в гидроразбивателе с частотой вращения 112…118 $с^{-1}$ до исчезновения комков, избегая разрезания волокон, Полученную массу переносят в реакционный стакан вместимостью 1 $дм^3$. Сосуд, в котором разбивали массу, тщательно ополаскивают 100 $см^3$ воды, которую также выливают в реакционный стакан. Пробу целлюлозы в стакане размешивают мешалкой до исчезновения комков массы. Не прерывая размешивания массы, приливают к ней смесь, состоящую из 50 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$ и 50 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$, предварительно отмеренных пипетками в отдельный стакан. Одновременно с приливанием смеси в реакционный стакан включают секундомер. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 $см^3$ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный

стакан, после чего общий объем жидкости в последнем должен составить 500 $см^3$. Через 5 мин с момента приливания смеси замеряют температуру содержимого стакана. Реакция должна протекать при температуре (25±5)°С. Точно через 10 мин от начала реакции в реакционный стакан добавляют мерным цилиндром 10 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$ для прекращения реакции окисления лигнина. Не прерывая размешивания, выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,2 моль/$дм^3$ до соломенного цвета, затем добавляют 5...10 капель 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси.

Параллельно определяют расход тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы. Для этого в реакционный стакан наливают 370 $см^3$ дистиллированной воды и смесь, состоящую из 25 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$, 25 $см^3$ дистиллированной воды и 50 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$, предварительно отмеренных пипеткой в другой стакан. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 $см^3$ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан. Затем сразу же добавляют цилиндром 10 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$ и при непрерывном перемешивании оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,2 моль/$дм^3$. Реакция должна протекать при температуре (25±5)°С.

Б. При анализе полуцеллюлозы берут 100 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$, 100 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$ и 20 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$. Общий объем должен составлять 1000 $см^3$. Остальные условия анализа сохраняются неизменными.

При определении расхода раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы берут 50 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$, 50 $см^3$ дистиллированной воды и 100 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$.

В. При анализе целлюлоз с небольшим содержанием лигнина подготовленную навеску разбивают в 100 $см^3$ дистиллированной воды в гидроразбивателе до исчезновения комков, избегая разрезания волокон. Полученную массу переносят в реакцион-

ный стакан вместимостью 500 $см^3$. Сосуд, в котором разбивали массу, тщательно ополаскивают 30 $см^3$ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан.

Пробу целлюлозы в реакционном стакане размешивают мешалкой до однородной массы. После этого, не прерывая размешивания, приливают к массе смесь, состоящую из 20 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,05 моль/$дм^3$ и 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$, предварительно отмеренных пипетками в отдельный стакан, и одновременно включают секундомер. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 $см^3$ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан. Общий объем жидкости в реакционном стакане должен составлять 200 $см^3$. Через 5 мин с момента приливания смеси замеряют температуру реакции, которая должна протекать при (25±5)°С.

Через 10 мин от начала реакции в реакционный стакан добавляют мерным цилиндром 5 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$ для прекращения реакции окисления лигнина. Не прерывая перемешивания, выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,05 моль/$дм^3$ в присутствии 0,5%-ного раствора крахмала до обесцвечивания смеси. Расход раствора перманганата калия на навеску целлюлозы должен составлять примерно (50±10)% заданного на реакцию. Параллельно определяют расход раствора тиосульфата натрия на титрование контрольной пробы. Для этого в реакционный стакан наливают 130 $см^3$ дистиллированной воды и смесь, состоящую из 10 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,05 моль/$дм^3$, 10 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$, предварительно отмеренных в стакан. Стакан из-под смеси ополаскивают 30 $см^3$ дистиллированной воды, которую также выливают в реакционный стакан. Затем сразу добавляют 5 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$ и при непрерывном перемешивании оттитровывают в присутствии крахмала выделившийся иод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,05 моль/$дм^3$. Температура реакции при определении контрольной пробы должна быть (25±5)°С.

А. Жесткость целлюлозы по перманганатному числу вычисляют по формуле

$$Ж = \frac{vd}{m}[1 + 0,013(25 - t)],$$

где d — коэффициент пересчета на 50%-ный расход перманганата калия, определяемый по табл. 3.3 в зависимости от значения v; m — масса абсолютно сухой целлюлозы, г; [1 + +0,013(25 — t)] — температурная поправка; t — средняя температура реакционной смеси, измеряемая через 5 мин после начала реакции, °С; v — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, см^3, определяемый по формуле

$$v = [(v_1 - v_2)c]/0,1,$$

где v_1 — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм^3 на титрование контрольной пробы, см^3, вычисляемый по формуле $v_1 = a — (0,5a — Ь)$, здесь а — теоретический расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм^3 на титрование 50 см^3 раствора перманганата калия (без учета улетучивания иода), см^3 (а = 25 см^3); b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм^3 на титрование 25 см^3 раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, см^3; v_2 — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,2 моль/дм^3 на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см^3; с — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3.

Теоретический расход тиосульфата определяется по реакции (см. с. 188).

50 см^3·0,1 моль/дм^3 $KMnO_4$ = 5 моль/дм^3

$$\frac{5моль/дм^3 KMnO_4}{0,2моль/дм^3 Na_2S_2O_3} = 25см^3$$

Б. При определении жесткости полуцеллюлозы по перманганатному числу коэффициент пересчета d также находят по

3.3. КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕСЧЕТА НА 50%-НЫЙ РАСХОД ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ d В ЗАВИСИМОСТИ ОТ v, см^3

V	D	V	D	V	D	V	D
15,0	0,958	20,0	0,979	25,0	1,000	30,0	1,022
15,5	0,960	20.5	0,981	25,5	1,002	30,5	1,024
16,0	0,962	21,0	0,983	26,0	1,004	31,0	1,026
16,5	0,964	21,5	0.985	26,5	1,006	31,5	1,028
17,0	0,966	22,0	0,987	27,0	1,009	32,0	1,030
17,5	0,968	22,5	0,989	27,5	1,011	32,5	1,033
18,0	0,970	23,0	0,991	28,0	1,013	33,0	1,035
18.5	0,973	23,5	0,994	28,5	1,015	33,5	1,037
19,0	0,975	24,0	0,996	29,0	1,017	34,0	1,039

19,6	0,977	24,5	0,998	29,5	1,019	34,5 35,0	1,042 1,044

таблице 3.3, но в этом случае полученный расход перманганата калия v предварительно делят пополам.

В. Жесткость целлюлоз с низким содержанием лигнина вычисляют по формуле

$$Ж_1 = \frac{vd_1}{m}[1 + 0,013(25 - t)],$$

где d_1 — коэффициент пересчета на 50%-ный расход перманганата калия, определяемый по табл. 3.4 в зависимости от v; m — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; [1 + +0,013(25 — t)]— температурная поправка; t — средняя температура реакционной смеси, °С; v — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм^3, см^3, определяемый по формуле

$$v = [(v_1 - v_2)c]/0,1,$$

где v_1 — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/дм^3 на титрование контрольной пробы, см^3, вычисляемый по формуле v_1=a— (0,5a — b), здесь a — теоретический расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/дм^3 на титрование 20 см^3 раствора перманганата калия концентрацией 0,05 моль/дм^3 (без учета улетучивания иода), см^3 (a=20 см^3); b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/дм^3 на титрование 10 см^3 раствора перманганата калия концентрацией 0,05 моль/дм^3, см^3; v_2 — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/дм^3 на титрование анализируемой пробы с навеской целлюлозы, см^3; c — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение двух определений, округленное до 0,1 при жесткости .целлюлозы по перманганатному числу 100 и менее

3.4. КОЭФФИЦИЕНТ ПЕРЕСЧЕТА НА 50%-НЫЙ РАСХОД ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ v, см^3

V	D_1	V	D_1	V	D_1	V	D_1
8,0	0,979	9,0	0,989	10,0	1,000	11,0	1,011
8,2	0,981	9,2	0,991	10,2	1.002	11,2	1,013
8,4	0,983	9,4	0,994	10.4	1.004	11,.4	1,015
8,6	0,985	9,6	0,9%	10,6	1.006	11,6	1,017
8,8	0,987	9,8	0,998	10,8	1,009	11.8	1.019

					12,0	1,022

и до целых единиц при жесткости свыше 100. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 в первом случае и 2,0 во втором. При определении жесткости целлюлозы с небольшим содержанием лигнина расхождение между параллельными результатами не должно превышать 0,05.

Методика Международного комитета анализов целлюлозы (метод числа Каппа). По табл. 3.1 и 3.2 находят или рассчитывают по формуле (см. с. 189) массу навески целлюлозы. Ее взвешивают и разбивают в гидроразбивателе с 500 $см^3$ дистиллированной воды до исчезновения комков (узелков), не допуская разрезания волокон. Полученную однородную массу переносят в реакционный стакан вместимостью 1,5...2 $дм^3$, тщательно смывая туда же волокна со стенок сосуда водой (295 $см^3$). Стакан помещают в термостат с температурой (25± ±0,1)°С и смесь перемешивают мешалкой регулируя частоту вращения таким образом, чтобы получить вихревую воронку в растворе диаметром приблизительно 2,5 см.

В стакан вместимостью 250 $см^3$ пипеткой вносят 100 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$ и 100 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$. Смесь нагревают до температуры (25±0,1)°С и быстро вливают в реакционный стакан. Ополаскивают стакан из-под смеси 5 $см^3$ воды, которую также вливают в реакционный стакан. Общий объем жидкости в стакане должен быть 1 $дм^3$. Одновременно с приливанием смеси в реакционный стакан включают секундомер и точно через 10 мин от начала реакции добавляют мерным цилиндром 20 $см^3$ раствора иодида калия концентрацией (KI) 1 моль/$дм^3$. Выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,2 моль/$дм^3$ до соломенного цвета, затем добавляют 5...10 капель 0,2%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания смеси.

Параллельно титруют контрольную пробу, которую составляют в том же соотношении реагентов, что и при рабочем определении, но без целлюлозы.

Жесткость целлюлозы по перманганатному числу (число Каппа) рассчитывают по формуле

$$Ж=vf/m,$$

где v — расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, $см^3$; m — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; f — поправочный коэффициент на 50%-ное поглощение перманганата калия (табл. 3.5).

3.5 ПОПРАВОЧНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ f

Расход раствора перманганата. V, $см^3$	f при увеличении поглощения перманганата на 1. 2, 3 ... $си^3$									
	0	I	2	3	4	5	Б	7	8	9
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044									

Расход перманганата определяют по результатам титрования, пользуясь формулой v = [(b — a)c]/0,1, где b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ на титрование контрольной пробы, $см^3$; а — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ на титрование рабочей пробы, $см^3$; с — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$.

Примечания:

1. При определении жесткости целлюлоз с очень низким содержанием остаточного лигнина требуются довольно большие навески. Для их уменьшения можно уменьшить объем реагентов наполовину: 50 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,1 моль/$дм^3$; 50 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 моль/$дм^3$; 400 $см^3$ воды. Масса навески в этом случае берется в таком количестве, чтобы избыток перманганата в конце реакции составил 50% взятого объема (25 $см^3$). Следовательно, поглощение перманганата v будет в 2 раза меньше и по табл. 3.5 необходимо брать не величину v, а 2v.

2. При проведении анализа без термостата в расчет жесткости целлюлозы вводят соответствующую температурную поправку

$$Ж = \frac{vf}{m}[1 + 0,013(25 - t)],$$

где t — температура реакции, °С, определенная по истечении 5 мин от начала реакции. Исходная температура реакционной смеси и в этом случае должна составлять 25°С.

3.2.6. Определение остаточного лигнина в технических целлюлозах УФ-спекрофотометрическим методом в кадоксене

Беленые и небеленые целлюлозы со сравнительно невысоким содержанием остаточного лигнина полностью растворяются в кадоксене и полученные растворы используют для УФ-спектрофотометрического определения лигнина [33]. Измерение оптической плотности можно проводить только при длине волны около 280 нм. Использовать более интенсивный максимум УФ-поглощения лигнина при длине волны 203...208 нм невозможно, так как кадоксен поглощает УФ-лучи в этой области, тогда как поглощение в области 280 нм незначительно. Экстрактивные вещества необходимо из исследуемой целлюлозы удалить предварительно. УФ-спектрофотометрический метод особенно ценен для беленых целлюлоз, для которых определение перманганатных чисел не пригодно, так как лигнин уже окислен отбеливающими реагентами. Этот метод позволяет определять остаточный лигнин в беленых целлюлозах при его массовой доле не менее 0,05%. Поскольку между концентрацией лигнина в кадоксеновом растворе и оптической плотностью последнего соблюдается прямолинейная зависимость, для расчета концентрации лигнина можно применять градуировочные графики или удельные коэффициенты поглощения. При малом содержании лигнина в беленых целлюлозах, когда оптическая плотность оказывается ниже 0,1, второй способ расчета более удобен.

Вследствие высокого pH кадоксена удельные коэффициенты поглощения хвойных лигнинов в кадоксене выше, чем в нейтральных или кислых растворах. В УФ-спектрах хвойных сульфатных лигнинов в кадоксене наблюдается плоский максимум при 300 нм, тогда как у лиственного лигнина в области 280...300 нм максимума практически нет и удельный коэффициент поглощения при длине волны 280 нм в отличие от диоксанлигнинов оказывается выше, чем у хвойного лигнина.

УФ-спектрофотометрический метод в определенной мере условен, так как остаточные лигнины в технических целлюлозах видоизменены по сравнению с природным лигнином и имеют отличающийся хромофорный состав. Единое мнение о наиболее подходящем препарате лигнина для построения градуировочного графика и определения удельного коэффициента поглощения отсутствует. Некоторые исследователи считают подходящим препаратом диоксанлигнин (еловый при анализе целлюлоз из древесины хвойных пород и березовый в случае

целлюлозы из древесины лиственных пород). По мнению авто-

ров УФ-спектрофотометрического метода [33], в качестве препаратов для градуировки при анализе сульфатных целлюлоз наиболее целесообразно использовать сульфатные лигнины из черных щелоков от варки древесины хвойных и лиственных пород, а при анализе сульфитных целлюлоз — соответствующие лигносульфонаты. Несмотря на относительность метода, при малых содержаниях остаточного лигнина в целлюлозах УФ-спектрофотометрический метод дает более точные результаты, чем гравиметрический метод или метод определения жесткости по перманганатному числу.

Методика анализа. Навеску обессмоленной целлюлозы в виде воздушно-сухих отливок (массой 0,03 г в случае небеленой и 0,06 г в случае беленой целлюлозы) помещают в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ с притертой пробкой. Влажность обессмоленной целлюлозы определяют в отдельной пробе. Добавляют отмеренные пипеткой 15 $см^3$ кадоксена (приготовление кадоксена см. 3.5.5) и встряхивают колбу в течение 2 ч. Если полностью прозрачный раствор не получается, то колбу с раствором оставляют на ночь в холодильнике при —15°С (если и в этом случае раствор оказывается мутным, УФ-спектрофотометрическое определение лигнина для данного образца целлюлозы непригодно). После полного растворения содержимому колбы дают нагреться до комнатной температуры, добавляют пипеткой 15 $см^3$ дистиллированной воды и встряхивают в течение 15 мин. Для получения более точных данных рекомендуется прозрачный при визуальном рассмотрении раствор подвергнуть центрифугированию. Затем заливают раствор в кювету толщиной 1 см и измеряют на УФ-спектрофотометре оптическую плотность при длине волны 280 нм, используя в качестве раствора сравнения смесь кадоксен-вода (1:1). Концентрацию раствора лигнина в кадоксен-воде, $г/дм^3$, определяют по градуировочному графику или по рассчитанному с помощью графика удельному коэффициенту поглощения по формуле

$$c = D/kl,$$

где D — оптическая плотность при длине волны 280 нм; l — толщина кюветы, см, l=1 см; k — удельный коэффициент поглощения, $дм^3 \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$

Массовую долю остаточного лигнина, % к исходной (необессмоленной) абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$L = \frac{c \cdot 30}{g \cdot 1000} K\text{э} \cdot 100,$$

где с — концентрация лигнина в кадоксен-воде (1:1), г/дм^3; g — масса абсолютно сухой навески обессмоленной целлюлозы, г; Кэ — коэффициент экстрагирования.

Построение градуировочиого графика. При анализе сульфатных целлюлоз в качестве эталонного препарата лигнина используют сульфатный лигнин, выделенный из черного щелока от варки целлюлозы соответственно из древесины хвойных или лиственных пород, например еловой или березовой. Готовят 10 растворов в кадоксен-воде (1:1) в соответствии с методикой анализа с концентрацией эталонного лигнина от 0,005 мг/дм^3 до 0,05 мг/дм^3 и измеряют оптическую плотность, как указано выше. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора лигнина в мг/дм^3, а по оси ординат значения оптической плотности.

Примечание. При отсутствии препарата лигнина для построения градуировочного графика для приближенного расчета можно использовать следующие удельные коэффициенты поглощения при длине волны 280 нм [33]: для хвойного сульфатного лигнина 27,0 дм^3·г$^{-1}$·см$^{-1}$, для лиственного сульфатного лигнина 30,2 дм^3·г$^{-1}$·см$^{-1}$; для хвойных лигносульфонатов 11,0 дм^3·г$^{-1}$·см$^{-1}$ (соответствующие коэффициенты для хвойного и лиственного диоксанлигнинов 18,8 и 13,1 дм^3·г$^{-1}$·см$^{-1}$).

3.2.7. Определение остаточных пентозанов

Для определения остаточных пентозанов в технических целлюлозах используют тот же метод, что и при анализе древесины (см. 2.6). Он основан на образовании фурфурола из пентозанов при обработке целлюлозы 13%-ным раствором HC1 при нагревании и последующем определении отогнанного фурфурола. Технические целлюлозы, особенно целлюлозы, полученные из древесины хвойных пород, содержат очень небольшое количество пентозанов по сравнению с древесиной. Побочные продукты, присутствующие в дистиллятах (гидроксиметилфурфурол, метилфурфурол и формальдегид) и определяемые вместе с фурфуролом гравиметрическим или титриметрическим методами, приводят к значительным ошибкам. Поэтому при анализе технической целлюлозы для определения фурфурола наиболее широко используются фотоколориметрические и спектрофотометрические методы. Фотоколориметрический метод основан на определении интенсивности окраски раствора фурфурола с орсином (гидроксиметилфурфурол, метилфурфурол и другие

побочные продукты не дают с орсином цветной реакции) и позволяет получать более точные и воспроизводимые результаты. Спектрофотометрический метод дает возможность определять непосредственно фурфурол в дистилляте без использования цветных реакций.

При определении пентозанов в окисленных целлюлозах ошибка может возникать и в результате присутствия звеньев с карбоксильными группами у C_6. Поэтому при расчете содержания пентозанов необходимо вносить поправку на фурфурол, образующийся из этих звеньев (см. 2.6.1).

3.2.8. Определение пентозанов фотоколориметрическим методом

При анализе в соответствии с ГОСТ 10820—75 для перегонки фурфурола используют установку, описанную в разделе 2.6.5.

Методика анализа. Масса навески воздушно-сухой целлюлозы для определения пентозанов зависит от ожидаемой их массовой доли в испытуемой целлюлозе. При массовой доле пентозанов менее 0,4% масса навески составляет 5 г, от 4 до 2%—3 г и свыше 2% —1 г.

Навеску целлюлозы помещают в круглодонную колбу и туда же насыпают 20 г хлорида натрия. С помощью мерного цилиндра приливают в колбу 100 $см^3$ 13%-ного раствора HC1. Колбу помещают в баню с глицерином и присоединяют к установке (см. рис. 2.7), собранной в вытяжном шкафу. При этом уровень глицерина должен быть на 1,5...2,0 см выше уровня жидкости в колбе. Температуру глицериновой бани поддерживают в пределах 164...166°С и контролируют с помощью термометра, укрепленного в глицериновой бане. Отгонку дистиллята ведут в мерный цилиндр со скоростью 30 $см^3$ за 10 мин. После отгонки каждых 30 $см^3$ дистиллята из капельной воронки добавляют в колбу 30 $см^3$ 13%-ного раствора HC1. Конец отгонки фурфурола определяют по цветной реакции с анилинацетатом (см. 2.6.3). Отогнанный дистиллят (примерно 210 $см^3$) переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, цилиндр ополаскивают небольшим количеством 13%-ного раствора HC1 и сливают в ту же колбу. Затем объем раствора в мерной колбе доводят до метки добавлением той же кислоты и содержимое колбы хорошо перемешивают. После этого определяют содержание фурфурола. Рекомендуется проводить анализ дистиллята сразу после перегонки, так как растворы фурфурола нельзя долго хранить. После перемешивания отби-

рают пипеткой 5 см^3 раствора и переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3. В колбу пипеткой вносят 25 см^3 орсинового реагента (см. 2.6.6), закрывают пробкой, содержимое колбы хорошо перемешивают и выдерживают в течение 50 мин при (20±0,5)°С. Затем в колбу приливают пипеткой 20 см^3 этанола, снова перемешивают, слегка охлаждают и выдерживают в термостате при (20±0,5)°С в течение 15 мин. Параллельную пробу готовят на 3...4 мин позднее первой. Таким же способом готовят контрольную пробу, в которой анализируемый раствор заменяют 5 см^3 13%-ного раствора HCl. Выдерживают контрольную пробу вместе с испытуемыми пробами

По истечении 15 мин на спектрофотометре при длине волны 630 нм или на фотоэлектрическом колориметре с красным светофильтром определяют оптическую плотность испытуемых проб относительно контрольной пробы. Применяют кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10, 20 или 50 мм. Предварительный выбор кювет производят таким образом, чтобы измеряемое значение оптической плотности находилось в пределах 0,3...0,5. По градуировочному графику (см. 2.6.6) находят массу пентозанов в испытуемой пробе целлюлозы в мг.

Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле

$$P = \frac{m}{g \cdot 1000} \cdot 100,$$

где m — масса пентозанов в испытуемой пробе целлюлозы, найденная по градуировочному графику, мг; g — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,2% при массовой доле пентозанов до 3% и 0,4% — при массовой доле их свыше 3%.

3.2.9. Определение пентозанов спектрофотометрическим методом

Фурфурол и гидроксиметилфурфурол, образующиеся из целлюлозы при нагревании с 12...13%-ным раствором HCl, дают сильную полосу поглощения в ультрафиолете. Максимумы поглощения находятся при длинах волн 277,5 и 284 нм соответственно, а коэффициенты поглощения при 277,5 нм и концентрации в мг/дм^3 составляют 0,103 и 0,156 [30].

Высокая чувствительность спектрофотометрического метода позволяет определить выход фурфурола из высокооблагоро-

женных целлюлоз с низким содержанием пентоэанов. Однако из таких целлюлоз образуется гидроксиметилфурфурола значительно больше, чем фурфурола, и вследствие подобия кривых поглощения этих двух компонентов становится невозможным их четкое различие.

Предложено несколько методов определения фурфурола в присутствии гидроксиметилфурфурола [30] . Прежде всего выход фурфурола в отогнанном дистилляте может быть определен путем введения в расчетную формулу эмпирической поправки на гидроксиметилфурфурол. В основе другой методики находится разделение полученных альдегидов в делительной воронке между хлороформом, не содержащим этанола, и водной фазой. Измерение УФ-поглощения дистиллята и водной фазы позволяет рассчитать выход фурфурола.

Гидроксиметилфурфурол образуется примерно с одинаковой скоростью в течение всей перегонки. Если скорость перегонки сохраняется постоянной, концентрация гидроксиметилфурфурола в дистилляте после удаления всего фурфурола будет той же, что и в первой части, содержащей фурфурол. Для определения количества образующегося фурфурола измеряют УФ-поглощение дистиллята, используя в качестве раствора сравнения дополнительный дистиллят.

Определение фурфурола в присутствии гидроксиметилфурфурола производят также дифференциальным спектрофотометрическим методом на высокочувствительном УФ-спектрофотометре. При этом измеряют дифференциальные оптические плотности при 265 и 295 нм вместо максимумов индивидуальных соединений, а в качестве раствора сравнения используют раствор чистого фурфурола. Общая концентрация альдегидов должна быть около 10 г/дм^3.

Концентрации фурфурола $c_ф$ и гидроксиметилфурфурола $c_{гмф}$ в мг/дм^3 рассчитывают по уравнениям

$$C_ф = C_{фс} + 12,81\Delta D_{265} - 9,08\Delta D_{295}$$

и

$$C_{гмф} = 15,81\Delta D_{295} - 7,46\Delta D_{265},$$

где $c_{фс}$ — концентрация раствора чистого фурфурола (раствора сравнения), мг/дм^3; ΔD — дифференциальные оптические плотности при указанных длинах волн.

Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле

$$P = 0,1375c_ф v/(gk),$$

где v — объем дистиллята, $см^3$; g — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г; k — коэффициент пересчета на пентозаны, равный 0,851.

Ниже приведены две методики определения низкого содержания пентозанов в целлюлозе спектрофотометрическим методом [30].

Методика анализа с поправкой на гидроксиметилфурфурол. Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой от 1 до 5 г в зависимости от содержания пентозанов (см. с. 199) помещают в колбу и заливают 12%-ным раствором HCl. В отдельной пробе определяют влажность. Отгонку фурфурола ведут по методу TAPPI (см. 2.6.4), но скорость перегонки уменьшают до 1,5 $см^3$/мин и объем собираемого дистиллята до 200 $см^3$. Для целлюлоз, содержащих 0,5...2% пентозанов, аликвотную пробу дистиллята v (10 $см^3$ или более) разбавляют водой в мерной колбе до 100 $см^3$ и измеряют оптическую плотность при 277,5 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду (присутствие соляной кислоты не оказывает влияния на УФ-поглощение). По градуировочному графику, построенному по чистому фурфуролу, находят его концентрацию в дистилляте (с, мг/$см^3$). Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{(m - 0,002) \cdot 1,563}{g} \cdot 100,$$

где g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; 1,563 — эмпирический коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны; 0,002 — поправка на присутствие гидроксиметилфурфурола в дистилляте; m — общая масса фурфурола, определяемая по формуле $m = c \cdot 100 \cdot 200/v$, здесь с — концентрация фурфурола, найденная по градуировочному графику, мг/$см^3$; v — объем аликвотной пробы, $см^3$.

Методика анализа с получением дополнительного дистиллята. Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой около 2 г помещают в колбу вместимостью 500 $см^3$, заливают 100 $см^3$ 13,2%-ного раствора HCl и добавляют 20 г хлорида натрия. Перегонку ведут на установке (см. рис. 2.7) со скоростью 2,5 $см^3$/мин. По мере отгонки 25 $см^3$ дистиллята из капельной воронки добавляют 25 $см^3$ 13,2%-ного раствора HC1. По достижении объема дистиллята 250 $см^3$ в отдельную колбу собирают 20...25 $см^3$ дополнительного дистиллята. Пипеткой отбирают по 10 $см^3$ основного и дополнительного дистиллята, помещают их в мерные колбы вместимостью 1000 $см^3$ и доводят

до метки дистиллированной водой. На УФ-спектрофотометре при длине волны 277 нм измеряют оптическую плотность, используя дополнительный дистиллят в качестве раствора сравнения. Оптическую плотность пересчитывают на фурфурол по градуировочному графику, построенному по данным для чистого фурфурола.

Массовую долю пентозанов, % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{c \cdot 1000 \cdot 250 \cdot 1,563}{vg \cdot 1000} \cdot 100,$$

где с — концентрация фурфурола, определяемая по градуировочному графику, мг/см^3; g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; v — объем аликвотной пробы, см^3; 1,563 — эмпирический коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны.

Построение градуировочного графика. Готовят пять растворов чистого фурфурола с концентрацией 1, 2, 3, 4, 5 мг/см^3 и измеряют их оптическую плотность на УФ-спектрофотометре при длине волны 277 нм в кювете толщиной 1 см. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора фурфурола в мг/см^3, а по оси ординат значения оптической плотности.

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Природная целлюлоза характеризуется незначительным содержанием карбонильных (концевых альдегидных) групп. Кетонные и карбоксильные группы в ней практически отсутствуют. При получении технической целлюлозы из растительного сырья в процессах варки и отбелки увеличивается число концевых альдегидных групп и появляются неконцевые альдегидные, а также кетонные и карбоксильные группы. Это обусловлено гидролитической и окислительной деструкцией макромолекул целлюлозы и окислением спиртовых групп.

Реакции гидролиза и окисления целлюлозы при одних технологических процессах, таких как варка и отбелка технической целлюлозы, в основном — нежелательные процессы, так как они приводят к снижению молекулярной массы и механической прочности получаемых из целлюлозы изделий. При других операциях эти реакции необходимы, например при предсозревании щелочной целлюлозы в вискозном производстве, модификации целлюлозы окислением.

При гидролитическом расщеплении целлюлозы в месте раз-

рыва β-l-4-гликозидной связи у C_1 глюкопиранозного звена макромолекулы возникает восстанавливающая альдегидная группа. При окислении спиртовых групп в разных позициях ангидроглюкозного звена могут возникать самые разнообразные группы: карбонильные, карбоксильные, и в том числе дикетонные, диальдегидные и дикарбоксильные группировки. Возможны различные комбинации образующихся карбонильных и карбоксильных групп. Увеличение в макромолекуле числа карбонильных и карбоксильных групп приводит к изменению химических и физико-химических свойств технических целлюлоз, что в значительной степени определяет ее дальнейшее поведение в процессах переработки в эфиры целлюлозы и бумагу.

Карбонильные группы, образующиеся у C_2, C_3 или у C_6 глюкопиранозного звена макромолекулы, вызывают понижение устойчивости целлюлозы к действию раствора щелочи при мерсеризации и повышение скорости окислительной деструкции щелочной целлюлозы при предсозревании в производстве вискозных волокон и пленок. Способность беленых целлюлоз к пожелтению в значительной мере зависит от числа карбонильных групп, главным образом, неконцевых альдегидных, присутствующих в целлюлозе. Наличие в целлюлозе диальдегидной группировки (у C_2 и C_3) или карбоксильной группы у C_6 резко ухудшает растворимость ацетатов и нитратов целлюлозы в органических растворителях. Это, очевидно, обусловлено образованием поперечных связей (соответственно ацетальных и сложноэфирных) между макромолекулами эфиров целлюлозы. Повышенное содержание карбоксильных групп в целлюлозе способствует увеличению в ней массовой доли золы и зольных элементов, отрицательное влияние которых в производстве бумаги и искусственных волокон и пленок было рассмотрено выше. Карбоксильные группы также заметно снижают термостойкость и светостойкость целлюлозы и получаемых из нее волокон.

Таким образом, определение функциональных групп имеет важное значение для характеристики степени деструкции и химических изменений технической целлюлозы.

3.3.1. Методы определения карбонильных и карбоксильных групп

Для непосредственного определения в целлюлозе карбонильных и карбоксильных групп разработано большое число химических, многие из которых до сих пор широко используются при характеристике технических и модифици-

рованных препаратов целлюлозы. Целлюлоза имеет два вида карбонильных групп: альдегидные и кетонные. Методы их определения основаны на химических реакциях, характерных для карбонильной группы: окисление, восстановление, присоединение и конденсация.

Кетонные группы труднее окисляются и благодаря этому становится возможным дифференцировать оба типа карбонильных групп. Наиболее часто для определения альдегидных групп в целлюлозе используют их восстанавливающую способность, применяя окислительные методы, например реакции восстановления реактива Фелинга (медное число), аммиачного раствора оксида серебра (серебряное число), щелочного раствора иода (иодное число), а также окисление хлористой кислотой. Содержание альдегидных групп при этом определяют либо по расходу окислителя, либо по количеству образовавшегося продукта его восстановления, либо по увеличению количества в окисленной целлюлозе карбоксильных групп.

Для определения в целлюлозе альдегидных групп, особенно небольших количеств, часто применяют простой и быстрый метод, основанный на реакции восстановления хлорида 2,3, 5-трифенилтетразолия в щелочной среде с образованием красного красителя формазана [16, 21]. Количество красителя определяют фотоколориметрически.

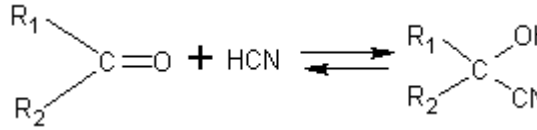
К недостаткам окислительных методов определения альдегидных групп в целлюлозе можно отнести возможность окисления кетонных групп, а также образование новых восстанавливающих групп в результате окисления целлюлозы кислородом воздуха при проведении анализа в щелочной среде. Кроме того, альдегидные группы могут находиться не только в свободном, но и в связанном виде (в виде полуацетальных и гидратированных форм), что затрудняет их определение. Поэтому, чтобы получить более точные сведения о содержании альдегидных групп в препаратах целлюлозы, рекомендуется применять два -и более метода.

Общее содержание карбонильных групп в целлюлозе позволяют установить методы, основанные на реакциях восстановления, присоединения и конденсации (получении производных). Кетонные группы можно определить по разности данных, полученных при определении суммы карбонильных групп и только альдегидных групп.

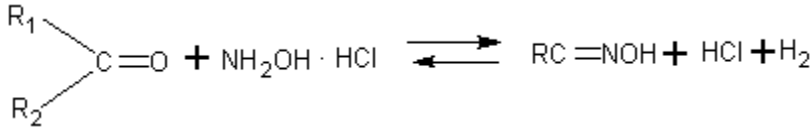
Восстановление карбонильных групп (альдегидных до первичных, а кетонных до вторичных спиртовых групп) обычно осуществляют с помощью борогидрида натрия. Расход восстановителя является мерой содержания карбонильных групп.

При определении суммарного содержания карбонильных

групп с помощью реакции присоединения чаще всего исполь-
зуют цианид водорода



а с помощью реакции конденсации — хлорид гидроксиламина



Эти реакции являются обратимыми и полнота протекания процессов присоединения или конденсации зависит от правильно выбранного значения pH. Следует отметить, что оба метода главным образом используются для образцов оксицеллюлозы с высоким содержанием карбонильных групп [12].

В технических целлюлозах и в ее производных (окисленных препаратах) могут быть два вида карбоксильных групп: группы типа уроновых кислот, расположенные у C_6, и карбоксильные группы, находящиеся у C_2 и C_3 мономерного звена макромолекулы целлюлозы (неуроновые).

Метод определения карбоксильных групп типа уроновых кислот основан на декарбоксилировании при кипячении с 12%-ной HC1. Выделившийся диоксид углерода улавливают щелочами (см. 2.7). Этот метод позволяет определить с достаточно большой точностью даже небольшие количества диоксида углерода (0,5...1,0 моль). К недостаткам метода можно отнести неполную его специфичность, так как определяется диоксид углерода, выделяемый при нагревании с 12%-ной HC1 не только уроновыми кислотами, но и группировками кето- и гидроксикислот.

Суммарное содержание карбоксильных групп в целлюлозах можно определять различными методами, основанными на реакции катионного обмена. К ним относятся: алкалиметрические методы, основанные на прямом или обратном титровании кислотных групп щелочами в присутствии солей сильных кислот, например метод с гидрокарбонатом натрия — хлоридом натрия; методы, основанные на обменной реакции карбоксильных групп с солями слабых кислот (ацетатами кальция, цинка, урана и нитрофенолятом серебра); методы, основанные на сорбции целлюлозой основных красителей (например, метиленового голубого) [12, 16, 30].

Каждый из указанных ионообменных методов имеет свои

преимущества и недостатки. Алкалиметрические методы являются наиболее простыми в работе, но дают несколько завышенные результаты вследствие возможного окисления присутствующих в целлюлозе карбонильных групп. Этот недостаток отсутствует в методах, основанных на обменной реакции с солями слабых кислот, однако в условиях этого анализа не определяются карбоксильные группы, связанные в результате их взаимодействия с гидроксильными группами в виде лактонов. Данный метод дает хорошие результаты при содержании карбоксильных групп более 0,25%.

В технических и окисленных целлюлозах карбоксильные группы, вследствие их высокой катионообменной способности, находятся, как правило, в виде солей. Поэтому необходимым условием для проведения реакций катионного обмена является перевод их в свободную кислотную группу так называемым обеззоливанием — обработкой целлюлозы разбавленной минеральной кислотой. Массовая доля золы в препаратах после обеззоливания должна быть менее 1%.

Определение карбоксильных групп по поглощению метиленового голубого фотоколориметрическим методом по сравнению с титриметрическими методами имеет два преимущества. Во-первых, фотоколориметрическое определение понижения концентрации красителя в растворе позволяет находить в целлюлозе с достаточно высокой точностью даже очень малое содержание карбоксильных групп. Во-вторых, высокое относительное «сродство» катионов метиленового голубого к карбоксильным группам намного превышает сродство прочих катионов, что обеспечивает практически полную нейтрализацию этих групп метиленовым голубым, вследствие чего отпадает необходимость предварительного обеззоливания.

Относительную оценку содержания карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозах можно получить с помощью УФ- и ИК-спектроскопии, а также метода ионообменной хроматографии. Эти методы позволяют проводить анализ без химического воздействия на целлюлозу и являются перспективными.

3.3.2. Определение редуцирующей способности по медному числу

Для определения восстанавливающих альдегидных групп в целлюлозе сравнительно широкое применение получил метод определения медного числа. *Медное число* — это масса меди в граммах, восстанавливаемая из двухвалентного состояния в

одновалентное 100 г абсолютно сухой технической целлюлозы

в определенных стандартных условиях. Этот метод используют не только для определения числа альдегидных групп, но и для качественной характеристики длины цепей и ее изменения в результате окислительной и гидролитической деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17, а древесные беленые целлюлозы 2,0...3,0, а иногда и выше.

Метод определения медного числа целлюлозы впервые был введен в 1907 г. Швальбе. Для восстановления меди применялся медно-щелочной раствор (реактив Фелинга), получаемый смешиванием растворов сульфата меди и щелочного раствора сегнетовой соли. Реакции образования реактива Фелинга рассмотрены в разделе 2.8.1. При действии реактива Фелинга на целлюлозу происходит окисление ее концевой альдегидной группы до карбоксильной с образованием оксида меди(I) (см. 2.8.1). В окисленных целлюлозах в реакцию вступают также альдегидные группы у C_6 и у C_2 и C_3.

В дальнейшем метод Швальбе неоднократно модифицировали. При модификациях метода вносили изменения в его три стадии: изменяли состав медно-щелочного раствора; использовали разные окислители для окисления Cu^+ в Cu^{2+}; изменяли метод определения массы Cu^{2+}.

Для уменьшения возможности окисления целлюлозы Хегглунд предложил применять раствор Бертрана (видоизмененный раствор Фелинга) с последующим титриметрическим определением восстановленной меди. Этот метод лежит в основе определения медного числа по ГОСТ 9418—75 и определения РВ в гидролизатах по методу Бертрана.

В методе Швальбе — Брэди реактив Фелинга заменили раствором сульфата меди со смесью карбоната и гидрокарбоната натрия. Этот метод положен в основу стандарта TAPPI T—215 m [16], в котором для окисления Cu^+ в Cu^{2+} применяют раствор молибдено-фосфорной кислоты (водный раствор $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$, фосфорной и серной кислот).

Наиболее существенные изменения в определение медного числа внесены в методе Энка (American Enka Corporation). В этом методе в составе медно-щелочного реактива неустойчивая к окислению сегнетова соль заменена смесью лимонной кислоты и гидроксида натрия. Для окисления Cu^+ в Cu^{2+} используется азотная кислота.

Образовавшуюся Cu^{2+} определяют комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б (дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) — $(HOOCCH_2)_2 \cdot NC_2H_4N(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$.

Следует подчеркнуть, что несмотря на многочисленные усо-

вершенствования методов определении медного числа целлю-
лозы, до настоящего времени оно остается лишь приблизительной мерой содержания восстанавливающих карбонильных групп в целлюлозе по ряду причин: при определении медного числа в щелочной среде происходят побочные реакции окисления спиртовых групп, что приводит к увеличению восстанавливающей способности целлюлозы; реагенты, применяемые для определения медного числа, например реактив Фелинга, не являются достаточно устойчивыми и в процессе определения медного числа могут выделять некоторое количество Cu_2O в результате реакции самовосстановления; реакция восстановления меди, происходящая во время определения медного числа, не является стехиометрической, так как надмолекулярная структура и физическое состояние целлюлозы влияют на доступ реагентов к макромолекулам; условия проведения анализа медного числа целлюлозы по разным методикам различны и их необходимо строго соблюдать, а приводя значения медного числа всегда указывать метод, по которому оно определялось; определение альдегидных групп по значению медного числа не совпадает с результатами других методов и поэтому нельзя утверждать, что медное число пропорционально содержанию альдегидных групп. Несмотря на все эти недостатки, определение медного числа целлюлозы имеет ценность при серийных анализах, особенно при анализах образцов целлюлозы, подвергнутых сходным обработкам, с целью сравнения степени деструкции, а также для качественной характеристики целлюлозы.

Методика определения медного числа (в соответствии с ГОСТ 9418—75). Готовят два раствора: А—62,5 г трижды перекристаллизованного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 $дм^3$ воды; Б—346 г сегнетовой соли и 150 г NaOH в 1 $дм^3$ воды. Для растворения осадка оксида меди(I) готовят раствор B_1—50 г $Fe_2(SO_4)_3$ и 200 г H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/$см^3$) в 1 $дм^3$ воды или раствор B_2—100 г $(NH_4)_2Fe_2(S0_4)_3 \cdot 24H_20$ и 140 г H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/$см^3$) в 1 $дм^3$ воды.

Навеску массой около 1 г воздушно-сухой целлюлозы (влажность определяют в отдельной пробе) помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения. Одновременно в две сухие конические колбы, вместимостью по 50 $см^3$ каждая, из бюреток наливают по 20 $см^3$ соответственно растворов А и Б. Растворы нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской, закрывают проб-

кой с воздушным холодильником и ставят колбу на горячую электроплитку. С момента закипания (появления первого пузырька на поверхности раствора) содержимое колбы кипятят (слабое кипение) точно 3 мин. Во время кипячения необходимо следить, чтобы не было выбросов из колбы в холодильник. После этого снимают колбу с плитки, быстро обмывают пробку воздушного холодильника 50 $см^3$ дистиллированной воды, сливают эту воду в колбу и охлаждают ее в струе проточной воды. Содержимое колбы после охлаждения фильтруют через стеклянный пористый фильтр под вакуумом. Целлюлозу с осадком Cu_2O промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (индикатор при нанесении на целлюлозу не должен давать розового окрашивания). При фильтровании и промывке необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком Cu_2O во избежание окисления последнего кислородом воздуха всегда находилась под водой. Затем стеклянный пористый фильтр с промытой целлюлозой и осадком Cu_2O, покрытыми водой, переносят на другую чистую отсосную колбу. Отсасывают воду, быстро отключают вакуум, приливают 15 $см^3$ раствора B_1 или B_2 и помешивают стеклянной палочкой. После этого отсасывают жидкость из стеклянного фильтра, отключают вакуум и вторично приливают 15 $см^3$ раствора B_1 или B_2, перемешивают его с осадком и снова отсасывают. Целлюлозу на фильтре промывают в два приема по 30 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 4 $моль/дм^3$ и затем примерно 150 $см^3$ дистиллированной воды до отрицательной реакции на железо (проба с тиоцианатом аммония NH_4SCN не должна давать красного окрашивания).

Фильтрат непосредственно в отсосной колбе титруют раствором перманганата калия, концентрацией (1/5 $KMnO_4$) 0,04 $моль/дм^3$ до первой устойчивой розовой окраски раствора (при встряхивании колбы окраска сохраняется не менее 1 мин).

Медное число, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

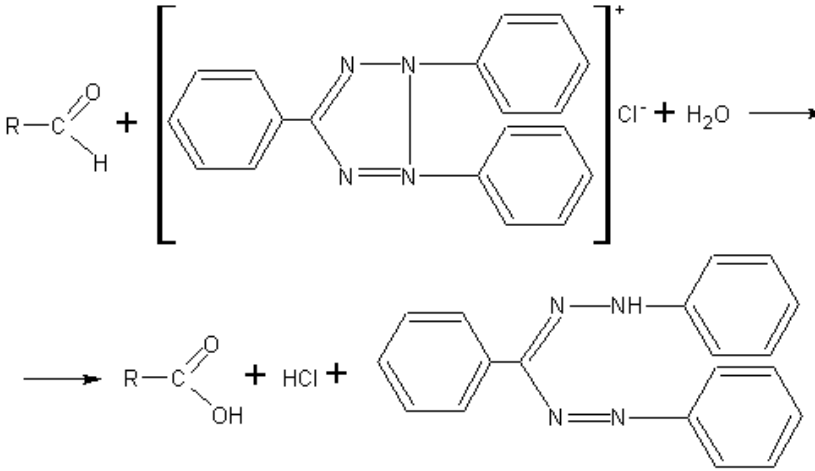
$$Cu = \frac{v \cdot 0,00254}{g} \cdot 100,$$

где v — объем раствора перманганата калия концентрацией 0,04 $моль/дм^3$, израсходованный на титрование, $см^3$; 0,00254 — масса меди, соответствующая 1 $см^3$ раствора перманганата калия концентрацией 0,04 $моль/дм^3$, г; g — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождения между результатами двух параллельных опре-
делений не более 0,03 г при уровне показателя медного числа до 1,0 г и 0,2 г — свыше 1,0 г.

3.3.3. Определение альдегидных групп фотоколориметрическим методом по Саболксу

Метод основан на восстановлении альдегидными группами хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия (сокращенно называемого ХТТ) с образованием красного красителя формазана, который определяют фотоколориметрически [21].



Этот метод дает достаточно точные и хорошо воспроизводимые результаты и позволяет определять очень малые количества альдегидных групп.

Методика анализа. Навеску абсолютно сухой измельченной целлюлозы массой 0,01 г помещают в пробирку и заливают 0,5 см^3 раствора гидроксида калия концентрацией (КОН) 0,2 моль/дм^3 и 0,5 см^3 0,2%-ного водного раствора хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия (ХТТ). Пробирку опускают на 10 мин в кипящую водяную баню (за это время образец целлюлозы приобретает красную окраску). Затем пробирку с окрашенной целлюлозой быстро охлаждают под струей холодной воды. Массу из пробирки переносят на стеклянный пористый фильтр (класса ПОР 160) и отфильтровывают, применяя отсос, в мерную пробирку на 10 см^3. Массу на стеклянном фильтре промывают без отсоса небольшими порциями этанола (смывая им остатки волокна из реакционной пробирки) до тех пор, пока образовавшийся в ходе реакции краситель не перейдет пол-

ностью в раствор и объем жидкости в отсосной пробирке не достигнет 10 $см^3$. Для улучшения растворения красителя массу на фильтре перемешивают стеклянной палочкой.

Интенсивность окраски полученного раствора (оптическую плотность) определяют на спектрофотометре при длине волны 546 нм или на фотоэлектрическом колориметре с зеленым светофильтром в кювете толщиной 10 мм. Параллельно проводят контрольное определение без образца целлюлозы. Контрольную пробу, которая должна быть бесцветной, используют в качестве раствора сравнения.

Следует отметить, что образовавшийся краситель формазан нестоек, и поэтому все операции (промывку, фотоколориметрирование) необходимо выполнять быстро (не более 20 мин).

Содержание альдегидных групп — CHO определяют по градуировочному графику в мг и рассчитывают их массовую долю, % к абсолютно сухой целлюлозе, по формуле

$$CHO = \frac{m}{g \cdot 1000} \cdot 100,$$

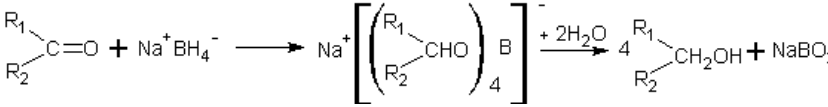
где m — масса CHO-групп в навеске, определенная по градуировочному графику, мг; g — масса абсолютно сухой навески, г.

Построение градуировочного графика. Готовят точно 0,1%-ный раствор химически чистой глюкозы. В мерную пробирку вносят микропипеткой 0,05 $см^3$ этого раствора, добавляют 0,5 $см^3$ раствора гидроксида калия концентрацией (КОН) 0,2 моль/$дм^3$ и 0,5 $см^3$ 0,2%-ного раствора ХТТ. Смесь в пробирке нагревают 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждают, доливают этанолом до метки, соответствующей 10 $см^3$, и фотоколориметрируют. Найденное значение оптической плотности соответствует 0,05 мг глюкозы или 0,007775 мг CHO-групп. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс найденную оптическую плотность 0,1%-ного раствора глюкозы, а по оси ординат— массу CHO-групп (0,007775 мг). Полученную точку соединяют с началом системы координат.

3.3.4. Определение карбонильных групп с борогидридом натрия

Щелочной раствор борогидрида натрия или калия при комнатной температуре быстро и селективно восстанавливает альдегидные и кетонные группы до спиртовых групп. В этих условиях он достаточно инертен по отношению к двойным связям, эпоксидным, сложноэфирным и карбоксильным группам. Механизм реакции заключается в присоединении гидрид-иона к карбонильному атому углерода, а атома бора к кислороду карбонильной группы с последующим гидролизом промежуточного боросодержащего комплекса. В этой реакции исполь-

зуются все четыре атома водорода борогидрида.



При подкислении реакционной смеси в результате разложения избытка борогидрида натрия выделяется водород

$$2NaBH_4 + H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + Na_2SO_4 + 8H_2\uparrow$$

По разности объемов водорода, выделяющегося при подкислении контрольного и исследуемого растворов (при условии использования одинакового количества борогидрида натрия) можно определить массовую долю карбонильных групп в исследуемой целлюлозе: 1 моль H_2 соответствует 1 молю CO-групп. Для количественного определения карбонильных групп в полисахаридах Линдберг и Теандер [30, 31] разработали газометрический метод (см. ниже).

Другими исследователями [30] предложен титриметрический метод, основанный на реакции борогидрида натрия с иодатом калия и последующим иодометрическим определением избытка иодата

$$3NaBH_4 + 4KIO_3 \rightarrow 4KI + 3NaH_2BO_3 + 3H_2O$$
$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

По количеству иодата калия, израсходованного на реакцию, определяют количество борогидрида натрия до и после взаимодействия с целлюлозой (оксицеллюлозой) и устанавливают в ней содержание карбонильных групп.

Достоинством борогидридного метода (газометрического и титриметрического) является возможность определения в препаратах целлюлозы малых количеств карбонильных групп. Окисленные целлюлозы восстанавливаются быстрее, чем гидролизованные и технические, однако при анализе окисленных целлюлоз этот метод недостаточно точен, так как с борогидридом реагируют не только карбонильные, но и лактонные группировки. Чтобы уменьшить ошибку, рекомендуют перед реакцией восстановления переводить карбоксильные группы в их соли. К завышенным результатам могут также привести и окислительные процессы, протекающие в целлюлозе под воздействием кислорода воздуха в щелочной среде.

Для предотвращения ошибок необходимо проводить все операции анализа при одной и той же температуре и продолжительности; строго соблюдать pH реакции (9,6…9,8), так как увеличение pH приводит к усилению побочных реакций в раст-

ворах борогидрида натрия, а уменьшение pH ускоряет распад борогидрид-иона. Установлено, что содержание карбонильных групп, определенное борогидридным методом, пропорционально медному числу Хегглунда. Для целлюлоз, окисленных периодатом натрия, борогидридный и гидроксиламиновый методы дают сравнимые результаты.

Методика определения карбонильных групп газометрическим борогидридным методом. Количественное восстановление карбонильных групп в целлюлозе или оксицеллюлозе борогидридом натрия проводят в приборе, состоящем из реакционного трехкамерного сосуда и газовой бюретки (рис. 3.3) [7]. Определение осуществляют при комнатной температуре (колебания температуры при этом должны быть небольшие).

Навеску массой около 0,15 г воздушно-сухой целлюлозы (влажность целлюлозы определяют в отдельной пробе) помещают в среднюю часть В реакционного сосуда 1 и добавляют

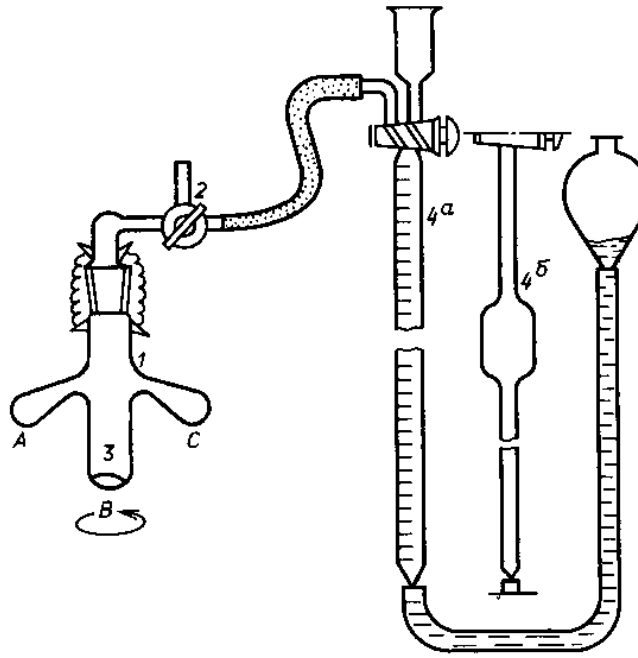


Рис. 3.3. Прибор для определения карбонильных групп газометрическим борогидридным методом

1 - реакционный сосуд, 2 - трехвходовой кран, 3 - магнитная мешалка, 4 - газовые бюретки

3 $см^3$ раствора ортоборной кислоты концентрацией (H_3BO_3) 0,1 моль/$дм^3$, туда же помещают магнитную мешалку в стеклянной оболочке. В боковую камеру А пипеткой отмеряют точно 3 $см^3$ раствора борогидрида натрия концентрацией ($NaBH_4$) 0,13 моль/$дм^3$ (14,8 мг $NaBH_4$ в растворе гидроксида натрия концентрацией (NaOH) 0,1 моль/$дм^3$, в боковую камеру С заливают 1 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией ($1/2H_2SO_4$) 2 моль/$дм^3$. Реакционный сосуд присоединяют к газовой бюретке объемом 50 $см^3$ с помощью трехходового крана. Кран закрывают и, наклоняя реакционный сосуд, приливают раствор $NaBH_4$ из боковой камеры А в среднюю часть В. Реакционную смесь перемешивают магнитной мешалкой 3 в течение 3 ч. После этого избыток борогидрида натрия разлагают, приливая (наклоняя сосуд) из боковой камеры С разбавленную серную кислоту. Мешалку останавливают и реакционный сосуд погружают в воду при комнатной температуре на 3 мин, периодически встряхивая. С помощью крана соединяют реакционный сосуд с газовой бюреткой и измеряют объем выделяющегося водорода. Аналогично, только без навески целлюлозы, проводят контрольное определение одновременно на другом идентичном приборе. (При отсутствии другого прибора контрольное определение проводят сразу же после рабочего.)

В качестве газовой бюретки вместо обычной рекомендуют применять бюретки специальной конструкции (см. рис. 3.3). Средняя часть такой бюретки представляет собой баллон, объем которого вместе с верхней ее частью примерно на 5 $см^3$ меньше ожидаемого объема водорода в рабочем опыте. Нижняя прямая часть бюретки может быть узкой, с ценой деления 0,01... 0,02 $см^3$, что значительно повышает точность отсчета.

Бюретки заполняют водой или дибутилфталатом. Давление паров дибутилфталата при комнатной температуре ничтожно мало, и объем газа можно не корректировать. В случае же применения воды обязательно вводят поправку, учитывающую упругость водяных паров.

Массовую долю СО-групп, % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$CO = \frac{\Delta V_0 \cdot 28,011 \cdot 1000}{g \cdot 22,414} \cdot 100 = \frac{1250 \Delta V_0}{g} \cdot 100,$$

$$\Delta V_0 = \frac{273,2(B - W)}{1013(273,2 + t)}(V_2 - V_1),$$

где ΔV_0 — приведенный к нормальным условиям объем водорода, израсходованного на восстановление СО-групп, $см^3$; V_1 — объем

водорода, выделившегося в рабочем опыте (отсчет по бюретке),
$см^3$; V_2 — объем водорода, выделившегося в контрольном опыте (отсчет по бюретке), $см^3$; B — барометрическое давление, ГПа; W — давление паров воды при температуре t, если газ собирается над водой, ГПа (если над дибутилфталатом, то W=0); t — температура окружающей среды, °C; 28,011 — масса 1 ммоля CO-групп, мг; 22,414 — объем 1 ммоля водорода при нормальных условиях, $см^3$; g — масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Примечание. Для определения низкого содержания карбонильных групп в целлюлозе применяют модифицированный метод [30]. Восстановление борогидридом натрия проводится в течение 6 ч в реакционном сосуде большей вместимости и с большей массой навески целлюлозы (1...2 г). Увеличивается также расход и концентрация используемых для восстановления реагентов. В центральную часть B реакционного сосуда заливают 20 $см^3$ раствора H_3BO_3 концентрацией 0,15 моль/$дм^3$, в боковую камеру A 20 $см^3$ раствора NaBH4 концентрацией 0,025 моль/$дм^3$ в растворе NaOH концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, а в боковую камеру C — 5 $см^3$ раствора H_2SO_4 концентрацией 2 моль/$дм^3$.

3.3.5. Определение карбоксильных групп с гидрокарбонатом натрия по Вильсон

Метод основан на обратном титровании карбоксильных групп гидрокарбонатом натрия [16]

$$R—COOH + NaHCO_3 \rightarrow R—COONa + CO_2 + H_2O.$$

Избыток гидрокарбоната натрия оттитровывают соляной кислотой

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

Подготовка целлюлозы к анализу. Воздушно-сухую целлюлозу предварительно обессмоливают экстрагированием органическими растворителями (этиловым эфиром или этанолом) по обычной методике (см. 3.2.2). Из обессмоленной целлюлозы приготавливают отливки (см. 3.1.1) и сушат на воздухе. Навеску воздушно-сухой целлюлозы в виде отливок массой около 2,5 г (влажность определяют в отдельной пробе) для обезволивания помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, заливают 250 $см^3$ раствора HCl концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

и хорошо взбалтывают. Массу выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре, затем целлюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера с полотняным фильтром и тщательно промывают теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (до pH воды по универсальной индикаторной бумаге или индикатору метиловому оранжевому). Обеззоленную целлюлозу подсушивают на воздухе.

Для промывки желательно применять деионизированную воду, полученную пропусканием дистиллированной воды через ионообменные колонки с Н-катионитом и ОН-анионитом; качество воды проверяют по ее электропроводности.

Методика анализа. Целлюлозу после обеззоливания и подсушивания взвешивают и помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, заливают пипеткой 50 $см^3$ раствора гидрокарбоната натрия концентрацией ($NaHCO_3$) 0,01 моль/$дм^3$ и хлорида натрия концентрацией (NaCl) 0,1 моль/$дм^3$, закрывают колбу и оставляют на 1 сут, периодически встряхивая. Затем массу отфильтровывают на сухом стеклянном пористом фильтре под вакуумом в чистую сухую отсосную колбу. Пипеткой отбирают 25 $см^3$ фильтрата, переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и титруют раствором соляной кислоты концентрацией (НС1) 0,1 моль/$дм^3$ с индикатором метиловым красным. По достижении переходной окраски (между желтой и розовой) раствор кипятят несколько минут для удаления CO_2 (раствор при этом изменяется от розового до желтого цвета), быстро охлаждают под струей воды и затем титруют до изменения окраски в розовую. Параллельно титруют таким же образом 25 $см^3$ раствора гидрокарбоната (контрольная проба).

Количество карбоксильных групп COOH, ммоли на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

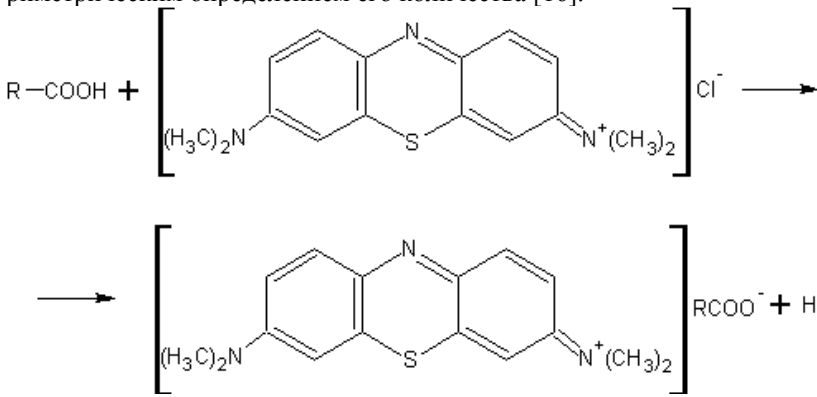
$$COOH = (b - a - \frac{va}{50})\frac{50}{25g},$$

где a — расход раствора соляной кислоты концентрацией 0,01 моль/$дм^3$ на титрование 25 $см^3$ фильтрата, $см^3$; b — то же на титрование 25 $см^3$ раствора $NaHCO_3$+NaCl, $см^3$; v — объем воды в навеске целлюлозы после обеззоливания и подсушивания, который рассчитывают по разности между массой целлюлозы после обеззоливания и подсушивания и массой абсолютно сухой целлюлозы до обеззоливания, $см^3$; g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г.

Для расчета массовой доли COOH групп и процентах по отношению
к абсолютно сухой целлюлозе результат, полученный по вышеприведенной формуле, умножают на 0,045 (1 ммоль COOH соответствует 0,045 г).

3.3.6. Определение карбоксильных групп фотоколориметрическим методом по Веберу

Метод основан на связывании карбоксильными группами основного красителя — метиленового голубого с последующим вытеснением связанного красителя соляной кислотой и фотоколориметрическим определением его количества [16].



Методика анализа. Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 0,1...0,25 г размешивают на мешалке в дистиллированной воде, переносят на стеклянный пористый фильтр с краном (класса ПОР 160) и отсасывают воду. Затем закрывают кран на фильтре и обрабатывают волокно 25 см^3 раствора метиленового голубого (МГ), при этом массу на фильтре перемешивают маленькой стеклянной палочкой. По истечении 10 мин открывают кран и отсасывают раствор красителя. Обработку повторяют несколько раз до тех пор, пока оптические плотности исходного раствора и фильтрата не сравняются. Для фотоколориметрирования отбирают пипеткой 2 см^3 фильтрата, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты концентрацией (HCI) 0,01 моль/дм^3. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или на фотоэлектроколориметре с оранжевым фильтром в кювете толщиной 10 мм. Таким же образом измеряют оптическую плотность исходного раствора. По окончании последней обработки тщательно отсасывают раствор красителя, вынимают окрашенную целлюлозу из фильтра, взвешивают (масса а, г) и помещают в чистый

стеклянный пористый фильтр с краном. После этого для извлечения МГ окрашенную целлюлозу подвергают следующей обработке:

1. Четырехкратной промывке порциями по 25 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией (HCI) 0,01 моль/$дм^3$ с перемешиванием по 5 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят его объем раствором соляной кислоты концентрацией (HCI) 0,01 моль/$дм^3$ до метки (фильтрат I).

2. Четырехкратной промывке порциями по 25 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией (HCI) 0,01 моль/$дм^3$ с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ (фильтрат II).

3. Четырехкратной промывке порциями по 25 $см^3$ раствора соляной кислоты в этаноле концентрацией (HCl) 0,2 моль/$дм^3$ с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и объем доводят до метки раствором соляной кислоты в этаноле концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ (фильтрат III).

После последней промывки, несмотря на бесцветный фильтрат, волокно может сохранять слабую окраску, обусловленную частично необратимым связыванием МГ. Однако удержанная масса красителя дает ошибку не более 1% от определяемого значения.

Промытое волокно помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы (масса g, г). Полученные фильтраты подвергают фотоколориметрированию; при этом фильтрат I разбавляют в 10 раз (например, 10 $см^3$ до 100 $см^3$), а фильтраты II и III исследуют без разбавления. Растворы фотоколориметрируют, как было указано выше,— измеряют оптические плотности и по соответствующим градуировочным графикам определяют массу МГ в каждом фильтрате.

Количество карбоксильных групп COOH, ммоли на 100 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле

$$COOH = \frac{[m_1 - m_0(a - g) + m_2 + m_3]0{,}14}{45g}$$

где m_1 — масса МГ в фильтрате I, рассчитанная с учетом разбавления фильтрата, мг; m_2 — масса МГ в фильтрате II, мг; m_3 — масса МГ в фильтрате III, мг; m_0 — концентрация МГ в исходном растворе, мг/$см^3$; (a — g)—количество исходного раствора МГ, удержанное волокном, г (или $см^3$); 1 мг МГ соответствует 0,14 мг COOH-групп.

Приготовление раствора метиле нового голубого. Навеску массой около 140...150 мг химически чистого или перекристаллизованного

из водного раствора МГ высушивают в вакуумном шкафу при
температуре 60°С. Растворяют навеску МГ дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ для получения раствора концентрацией примерно 0,0005 моль/$дм^3$.

Построение градуировочных графиков. Для построения градуировочных графиков готовят эталонные растворы МГ в водном и этанольном растворах соляной кислоты. С этой целью 1 $см^3$ раствора МГ концентрацией примерно 0,0005 моль/$дм^3$ разбавляют в мерных колбах соответствующими растворами соляной кислоты в 50, 100, 200, 400 и 800 раз. Полученные растворы фотоколориметрируют по вышеуказанной методике. На основании средних данных пяти-шести параллельных определений строят градуировочные графики для растворов МГ в воде и в этаноле.

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ И УСТОЙЧИВОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ К РАСТВОРЯЮЩЕМУ ДЕЙСТВИЮ ЩЕЛОЧЕЙ

При действии на целлюлозу растворов щелочей происходят как структурные и химические ее изменения, так и физико-химические процессы. Последние приводят к интенсивному набуханию целлюлозы (увеличивается диаметр целлюлозного волокна и сокращается его длина) и к частичному растворению (неограниченное набухание).

Природная целлюлоза не растворяется в растворах щелочей, а только набухает. Большинство технических целлюлоз, по сравнению с природной, обладает повышенной способностью к набуханию и частичной растворимостью в растворах щелочи. Это обусловлено тем, что в процессах варки и отбелки у целлюлозы значительно понижается степень полимеризации и появляются (как отмечалось в разделе 3.3) новые карбонильные и карбоксильные группы. Кроме того, в древесных технических целлюлозах всегда содержатся остаточные нецеллюлозные примеси (гемицеллюлозы, лигнин, смолы и жиры), способные растворяться в щелочи.

Способность целлюлозы к набуханию и растворению в растворах гидроксида натрия имеет важное техническое значение, особенно в вискозном производстве, включающем в технологическую схему получения вискозного волокна и пленки стадию мерсеризации (обработка целлюлозы 18...19%-ным раствором гидроксида натрия при 18...20°С) и при получении простых

эфиров целлюлозы. Для характеристики способности целлюлозы
к набуханию в растворах гидроксида натрия наиболее часто

используют так называемую *степень набухания*. Это показатель качества технической целлюлозы, характеризующий способность ее к набуханию, условно определяемый по приращению массы образцов целлюлозы в 17,5%-ном растворе NaOH в процентах. Степень набухания целлюлозы в растворе гидроксида натрия оказывает большое влияние на технологический процесс получения вискозного волокна и пленок. В результате набухания целлюлозы в процессе мерсеризации облегчается удаление из нее растворимых в щелочи низкомолекулярных фракций, а также диффузия сероуглерода в волокно при последующем ксантогенировании.

С учетом требований вискозного производства степень набухания вискозной сульфитной целлюлозы должна быть в пределах 450...550 (ГОСТ 5982—84), сульфатной предгидролизной кордной— (530+50)% (ГОСТ 16762—82 Е) и целлюлозы сульфатной предгидролизной холодного облагораживания для производства высокопрочной кордной вискозной нити не более 550...700% (ГОСТ 21101—83).

В воде целлюлоза набухает значительно меньше, чем в щелочных растворах, но способность целлюлозных волокон к набуханию в воде имеет важное значение в производстве бумаги и картона. Набухшие волокна более пластичны, гибки, легко фибриллируются и меньше повреждаются в процессе размола, что способствует улучшению физических свойств бумаги и картона.

Для характеристики устойчивости целлюлозы к растворяющему действию щелочей в производстве мерсеризированных хлопчатобумажных тканей Кроссом и Бивеном еще в конце XIX века были введены понятия альфа-, бета- и гамма-целлюлоза. С появлением производства искусственных вискозных волокон и пленок эти показатели стали использовать для оценки качества исходного целлюлозного сырья.

Альфа-целлюлоза — фракция технической целлюлозы, нерастворяющаяся в 17,5%-ном растворе NaOH с последующей промывкой. *Бета-целлюлоза* — фракция технической целлюлозы, растворяющаяся при обработке 17,5%-ным раствором NaOH с последующей промывкой и высаживающаяся при подкислении. Фракция целлюлозы, остающаяся в растворе после подкисления, называется *гамма-целлюлозой.*

Химический состав альфа-, бета- и гамма-целлюлозы не постоянен и зависит от состава исходной целлюлозы и метода ее получения. Альфа-целлюлоза представляет собой фракцию высокомолекулярной целлюлозы со степенью полимеризации выше 200. Однако она не является индивидуальным хими-

ческим соединением. Считают, что в ее составе содержатся

молекулы маннана и ксилана, совместно ориентированные с целлюлозой и их фракции со сравнительно высокой СП, а также некоторая часть остаточного лигнина. Бета-целлюлоза — это низкомолекулярная разрушенная целлюлоза с примесями нецеллюлозных полисахаридов. В древесине она, по-видимому, не содержится, а образуется во время варки и отбелки. Гамма-целлюлоза представляет собой низкомолекулярную фракцию, состоящую в основном из гемицеллюлоз. В ней также имеется небольшое количество продуктов гидролитического и окислительного распада целлюлозы.

Подразделяя целлюлозу на эти фракции, следует помнить, что это подразделение условное и понятия альфа-, бета-, гамма-целлюлозы являются чисто техническими. Они характеризуют степень деструкции технической целлюлозы и позволяют косвенно судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей.

Считали, что чем выше содержание альфа-целлюлозы, тем больше выход и лучше качество искусственных волокон и пленок. Однако в литературе имеются данные, показывающие, что целлюлоза с высоким содержанием альфа-целлюлозы не всегда обеспечивает улучшение динамических и статических свойств волокна. Кроме того, массовая доля альфа-целлюлозы в исходной целлюлозе в пределах 95...97% в значительной мере нивелируется после мерсеризации и предсозревания щелочной целлюлозы и, следовательно, использование целлюлозы с высокой массовой долей альфа-целлюлозы во многих случаях не является достаточно обоснованным. Несмотря на это, показатель альфа-целлюлозы до сих пор не потерял своего значения для характеристики целлюлозы для химической переработки, и требования к ней в отношении содержания альфа-целлюлозы повышаются с увеличением прочности готовых изделий. Например, массовая доля альфа-целлюлозы в сульфитной целлюлозе для получения вискозной текстильной нити, вискозных волокон и целлюлозной пленки согласно существующему ГОСТ 5982—84 должна быть в пределах 90...92,5%, а для производства высокопрочной кордной вискозной нити не менее 96,7% (ГОСТ 21101—83).

В производстве ацетатной целлюлозы определение содержания альфа-целлюлозы представляет интерес только как косвенная характеристика химической чистоты целлюлозы. Массовая доля альфа-целлюлозы в сульфитной ацетатной целлюлозе предусматривается не менее 95,5% (ТУ 13—73 08001-592—83).

Бета- и гамма-целлюлозы оказывают вредное влияние .на процесс получения вискозных волокон. Гамма-целлюлоза даже

при периодическом способе мерсеризации удаляется не пол-

ностью. Однако эта фракция, по- видимому, затрудняет только процесс ксантогенирования щелочной целлюлозы (образуются липкие комки), поскольку в процессе формования волокна она теряется. С повышением содержания бета-целлюлозы в целлюлозе и в вискозе снижаются механические свойства вискозного волокна, особенно его усталостная прочность. Поэтому массовая доля бета-целлюлозы в вискозной целлюлозе не должна превышать 3%.

Следует отметить, что показатели альфа-, бета- и гамма-целлюлозы не отражают с достаточной полнотой устойчивость целлюлозы к действию щелочи при мерсеризации, так как условия проведения последней отличаются от условий анализа. В вискозном производстве щелочная целлюлоза после мерсеризации (обработка 18...19%-ным раствором NaOH) поступает на ксантогенирование без промывки. При определении альфа-целлюлозы образец целлюлозы обрабатывают 17,5%-ным раствором NaOH, а затем отмывают от щелочи водой. При отмывке массовая доля гидроксида натрия постепенно снижается и в определенный момент может достичь 10...12%, т. е. такой, при которой наблюдается максимум растворимости целлюлозы. Однако это не означает, что при анализе обязательно достигается максимальная растворимость, так как изменение концентрации щелочи будет зависеть от условий промывки и, в частности, от ее скорости. Поэтому по показателям альфа-, бета- и гамма-целлюлозы невозможно с достаточной точностью рассчитать выход вискозного волокна и количество в нем низкомолекулярной фракции.

В связи с этим наряду с показателями альфа-, бета- и гамма-целлюлозы в практике вискозного производства используется характеристика целлюлозы по ее *растворимости* в растворах гидроксида натрия различной концентрации, что позволяет более точно определить массовую долю низкомолекулярных фракций, переходящих в вискозное волокно.

Наиболее часто для определения растворимости целлюлозы в щелочах (или ее устойчивости к действию щелочей) используют 10 и 18%-ные растворы NaOH. При обработке целлюлозы 10%-ным раствором NaOH в раствор переходят низкомолекулярные фракции, соответствующие примерно бета- и гамма-целлюлозам. Растворимость целлюлозы в 18%-ном растворе NaOH определяет потери при мерсеризации, соответствующие примерно фракции гамма-целлюлозы, которая, по существу, отражает возможный выход вискозного волокна. Разность между растворимостью в 10 и 18%-ном растворе щелочи, как уже отмечалось, позволяет довольно точно определить массу

низкомолекулярной фракции, остающейся в целлюлозном ма-

териале после мерсеризации и прессования, которая, попадая в искусственное вискозное волокно, значительно снижает его прочностные и эластические свойства. По ГОСТ 16762—82 на целлюлозу сульфатную предгидролизную кордную растворимость ее в 10%-ном растворе NaOH должна быть не более 6,1 (S_{10}), а в 18%-ном — не более 3,6% (S_{18}). Чем выше разность (S_{10}—S_{18}), тем больше будет содержание низкомолекулярных фракций в волокне и ниже его качество. Кроме того, фракции, перешедшие при мерсеризации в раствор, загрязняют щелочь, что влечет за собой необходимость ее очистки и усложнение технологического процесса.

3.4.1. Методы определения степени набухания и растворимости технических целлюлоз в растворах гидроксида натрия

Набухание целлюлозы в растворах щелочей — сложный физико-химический процесс и еще окончательно не выясненный. Важнейшими факторами, оказывающими влияние на степень набухания целлюлозы, являются структура волокна, природа и концентрация реагента и температура.

Степень набухания древесных технических целлюлоз значительно выше, чем хлопковых, но ниже регенерированных. Гетерогенность надмолекулярной структуры целлюлозы, наличие в ней кристаллических и аморфных участков приводят к набуханию двух типов: межкристаллитному и внутрикристаллитному.

Важную роль при набухании играет концентрация растворов гидроксида натрия. В очень концентрированных растворах степень набухания целлюлозы уменьшается. Концентрация раствора щелочи, при которой происходит максимальное набухание, зависит от характера целлюлозного материала и от температуры обработки. С понижением температуры степень набухания целлюлозы в растворах увеличивается, поскольку набухание целлюлозы в щелочи — процесс экзотермический.

Для характеристики степени набухания технической целлюлозы определяют набухание по массе, объемное набухание, линейное расширение и капиллярную впитываемость целлюлозы. На эти показатели, кроме вышеуказанных факторов, в значительной степени оказывает влияние структура испытуемого целлюлозного листа, (толщина и пористость). Поэтому в дополнение к перечисленным показателям иногда определяют плотность технической целлюлозы, которая, в отличие от постоянной плотности целлюлозного вещества, изменяется в широких пределах. Для определения степени набухания целлюлозы обычно в практике контроля используют 17,5%-ный раствор

NaOH. Однако более полная характеристика способности целлюлозы к набуханию может быть получена при определении набухания в растворах щелочи с различной массовой долей NaOH (5, 10 и 18%), включая и набухание в воде.

Растворимость целлюлозы в растворах гидроксидов щелочных металлов, по существу, зависит от тех же факторов, что и ограниченное набухание, т. е. от природы исходного целлюлозного материала и от условий щелочной обработки. С уменьшением степени полимеризации растворимость целлюлозы в растворах щелочи повышается. В случае гидроксида натрия максимальная растворимость хлопковой целлюлозы при обычной температуре наблюдается в растворах с массовой долей NaOH около 12%, древесной целлюлозы — 10% и ниже. С понижением температуры растворимость целлюлозы в растворе щелочи одной и той же концентрации увеличивается. Следует отметить, что растворимость целлюлозы в щелочах и влияние этого показателя на свойства волокна еще недостаточно изучены. Для характеристики целлюлозы предлагалось множество методов определения ее растворимости в растворах гидроксидов различных щелочных металлов. Однако в настоящее время для определения устойчивости целлюлозы к действию щелочей используют только растворы гидроксида натрия. Для определения содержания альфа-, бета- и гамма-целлюлозы— 17,5%-ный раствор NaOH при 20°С, для определения растворимости — 10 и 18%-ные растворы NaOH при 20°С.

Гравиметрический метод определения альфа-целлюлозы является условным и требует строгого соблюдения условий проведения анализа (концентрации раствора гидроксида натрия и температуры обработки). К источникам ошибок, кроме несоблюдения концентрации раствора гидроксида натрия и температуры обработки, можно отнести операции разбавления и промывки остатка альфа-целлюлозы от щелочи. До настоящего времени эти процессы не унифицированы в методах анализа, применяемых в разных странах. В одних методах образец целлюлозы после обработки 17,5%-ным раствором NaOH промывают водой, уксусной кислотой и снова водой. В других — первая промывка водой исключается, остаток на фильтре сначала обрабатывают уксусной кислотой, а затем водой. В СССР согласно стандартной методике предусматривается после обработки целлюлозы 17,5%-ным раствором NaOH промывка остатка 9,5%-ным раствором NaOH и водой, в США — 8,3%-ным раствором щелочи и уксусной кислотой. Значения массовой доли альфа-целлюлозы, определенные по методикам, включающим ее промывку раствором гидроксида натрия с мень-

шей концентрацией, всегда будут ниже этого показателя,

полученного для одного и того же образца по методикам без дополнительной щелочной промывки.

На результатах определения массовой доли альфа-целлюлозы также сказываются перемешивание щелочной целлюлозы, скорость и продолжительность промывки. Чтобы избежать деструкции целлюлозы и повышения растворимости в растворах щелочей, необходимо перемешивание набухшей целлюлозы проводить очень медленно и осторожно. Скорость и продолжительность промывки очень трудно проконтролировать, но по возможности следует строго соблюдать постоянство их проведения.

При определении альфа-целлюлозы в небеленых целлюлозах рекомендуется определять в отдельной пробе альфа-целлюлозы остаточный лигнин и вносить поправку в расчет массовой доли альфа-целлюлозы. По другим методикам перед определением предусматривают предварительную делигнификацию небеленой целлюлозы.

Точность определения растворимости целлюлозы в растворах щелочи подобно определению массовой доли альфа-целлюлозы зависит от соблюдения условий проведения анализа, предусматриваемых методиками. Однако воспроизводимость результатов этого метода значительно выше, чем при определении содержания альфа-, бета- и гамма-целлюлозы, так как операции разбавления и промывки в данном методе отсутствуют и массовую долю растворенной целлюлозы в растворах гидроксида натрия определяют титриметрическим методом. Титриметрический метод определения растворенной целлюлозы основан на реакции ее полного окисления до CO_2 и H_2O дихроматом калия в сильнокислой среде (см. 3.4.4).

3.4.2. Определение степени набухания целлюлозы в растворах гидроксида натрия

Сущность метода заключается в определении приращения массы целлюлозы при ее набухании в растворах гидроксида натрия в процентах. Испытание проводится на приборе, состоящем из стеклянного цилиндра с металлической крышкой и стержня с двумя дырчатыми пластинками из нержавеющей стали (рис. 3.4).

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 7516—85). Из подготовленной объединенной пробы (полоски шириной 60 мм) (см. 3.1) на штамп-прессе конструкции ЦНИИБа вырубают образцы целлюлозы в виде кружков диаметром (30±1) мм с отверстием в центре кружка диаметром (9±1) мм. Допускает-

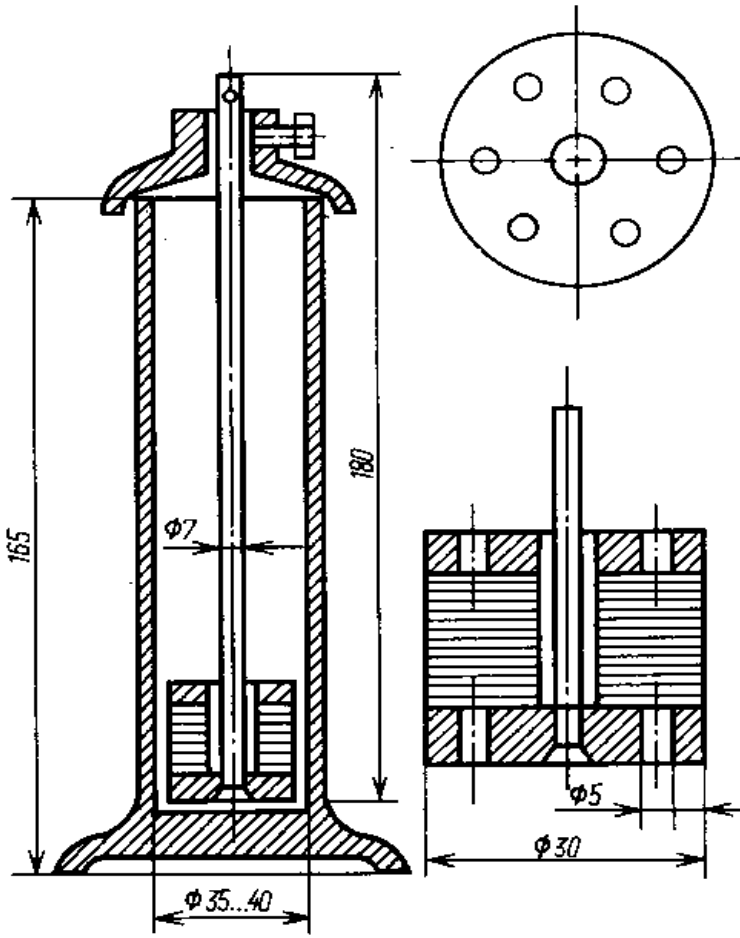


Рис. 3.4. Прибор для определения набухания целлюлозы

ся применение пробойников и других конструкций, обеспечивающих получение образцов тех же размеров. Края кружков должны быть ровными. Вырезанные образцы целлюлозы кондиционируют в течение 4 ч при относительной влажности воздуха (65±2)% и температуре (20±2)°С и затем помещают в герметически закрывающуюся банку. Их вынимают из банки непосредственно перед определением степени набухания.

Стержень с двумя пластинками взвешивают на технических весах с точностью до 0,02 г, нанизывают на него 10 кружков кондиционированной целлюлозы и снова взвешивают. По разности находят массу кружков целлюлозы; затем стержень с целлюлозой и пластинками помещают в стеклянный цилиндр, в

который предварительно заливают 70 $см^3$ 17,5%-ного раствора

NaOH с температурой (20±2)°С, и закрепляют зажимом в крышке прибора таким образом, чтобы нижняя пластинка находилась на расстоянии около 5 мм от дна цилиндра. Цилиндр помещают в водяной термостат для поддержания температуры раствора гидроксида натрия в течение всего процесса набухания (20±2)°С. После пятиминутного набухания целлюлозы (время отсчитывают по секундомеру с момента опускания стержня с целлюлозой в раствор гидроксида натрия) стержень с кружками целлюлозы поднимают и закрепляют в крышке цилиндра так, чтобы целлюлоза находилась выше уровня щелочи. В течение 5 мин дают стекать избытку щелочи с целлюлозы, при этом прибор находится в термостате. Затем стержень с целлюлозой вынимают из цилиндра и осторожно осушают фильтровальной бумагой стержень над верхней пластинкой, наружные стенки пластинок и имеющиеся в пластинках отверстия. Следует избегать прикосновения фильтровальной бумаги к набухшим образцам целлюлозы, а также их придавливания (на набухшую целлюлозу должна действовать только сила тяжести верхней пластинки). После осушивания стержень с набухшей целлюлозой и пластинками взвешивают.

Степень набухания по массе, %, рассчитывают по формуле

$$X_{н} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где m — масса стержня с двумя пластинками, г; m_1 — масса стержня с пластинками и кружками целлюлозы до набухания, г; m_2 — масса стержня с пластинками и кружками целлюлозы после набухания, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 20%.

Определение линейного расширения целлюлозы. Линейное расширение целлюлозы — это показатель качества технической целлюлозы, характеризующий способность ее к набуханию, определяемый по приращению высоты образцов целлюлозы в виде кружков в растворе гидроксида натрия и выражаемый в процентах. Линейное расширение измеряют одновременно с определением степени набухания целлюлозы по массе. Для этого следует замерить высоту столбика кружков целлюлозы между пластинками до и после обработки раствором щелочи.

Линейное расширение, %, рассчитывают по формуле

$$X_{л} = \frac{h_1 - h}{h} \cdot 100,$$

где h — высота столбика кружков целлюлозы до набухания, мм;

h_1 — высота столбика кружков целлюлозы после набухания, мм.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 20%.

3.4.3. Определение содержания альфа-целлюлозы

Метод основан на обработке целлюлозы 17,5%-ным раствором гидроксида натрия и гравиметрическом определении нерастворившегося остатка после промывки 9,5%-ным раствором гидроксида натрия и высушивания.

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 6840—78). Из объединенной пробы воздушно-сухой целлюлозы, разрезанной на кусочки размером 10Х10 мм, берут навеску массой около 3 г, помещают в фарфоровый стакан вместимостью 150 $см^3$ и заливают 45 $см^3$ 17,5%-ного раствора NaOH, температура которого (20±0,2)°С. В отдельной пробе определяют влажность целлюлозы. Раствор гидроксида натрия заливают порциями: вначале приливают 15 $см^3$ и осторожно в течение 2...3 мин размешивают целлюлозу стеклянной палочкой с плоским концом. Затем добавляют остальную часть раствора (30 $см^3$) и еще равномерно и осторожно размешивают в течение 1 мин. Стакан со смесью покрывают часовым стеклом и помещают в термостат с температурой (20±0,2)°С на 45 мин, считая с начала обработки целлюлозы щелочью.

По истечении этого времени к массе приливают 45 $см^3$ дистиллированной воды (20±0,2)°С, осторожно перемешивают в течение 1,5 мин и переносят массу на стеклянный фильтр класса ПОР 160 или на воронку Бюхнера диаметром 65...80 мм без бумажного фильтра. Целлюлозную массу равномерно распределяют на стеклянной пористой пластинке или на дырчатой перегородке воронки Бюхнера и отсасывают фильтрат в отсосную колбу. При фильтровании во избежание потерь волокна фильтрат пропускают дважды через слой волокна. Остаток на фильтре при слабом вакууме промывают в три приема по 25 $см^3$ 9,5%-ным раствором NaOH с температурой (20±0,2)°С. Каждую новую порцию промывной щелочи прибавляют лишь после полного отсоса предыдущей порции. Общая продолжительность промывки щелочью должна быть 2...3 мин. После отсоса щелочи волокно промывают отдельными порциями дистиллированной воды при температуре 18...20°С с промежуточным отсосом. Промывку ведут до нейтральной реакции по фенолфталеину. По окончании промывки отсасывание продолжают до исчезновения капель на кончике воронки при уплотнении палочкой. Промытый остаток (альфа-

целлюлозу) пинцетом переносят в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С в течение 6...7 ч до постоянной массы. По окончании сушки бюкс помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Массовую долю альфа-целлюлозы, % к абсолютно сухой целлюлозе, вычисляют по формуле

$$X_{\alpha} = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m — масса пустого бюкса, г; m_1 — масса бюкса с высушенной альфа-целлюлозой, г; g — абсолютно сухая навеска целлюлозы, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

3.4.4. Определение массовой доли целлюлозы, растворимой в 10 и 18%-ных растворах гидроксида натрия

Сущность метода заключается в обработке целлюлозы 10 и 18%-ным раствором NaOH и окислении растворенных фракций целлюлозы дихроматом калия в кислой среде

$$C_6H_{10}O_5 + 4K_2Cr_2O_7 + 16H_2SO_4 \rightarrow 6CO_2 + 4K_2SO_4 + 4Cr_2(SO_4)_3 + 21H_2O.$$

Избыток дихромата определяют титрованием раствором гексагидрата сульфата железа (II)-диаммония (соль Мора) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в присутствии ферроина. При этом протекает следующая реакция

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 9597 — 76). Навеску массой около 1,5 г воздушно-сухой целлюлозы, нарезанной на кусочки размером 5Х5 мм или измельченной вручную помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$. Влажность целлюлозы определяют в отдельной пробе. Добавляют мерным цилиндром 100 $см^3$ требуемого 10 или 18%-ного раствора NaOH с температурой (20 ±0,2)°С и включают секундомер. Ставят стакан на 2 мин в термостат с температурой (20±0,2)°С. После набухания целлюлозы стакан устанавливают на мешалку (рис. 3.5) и перемешивают до полного разделения целлюлозы на волокна

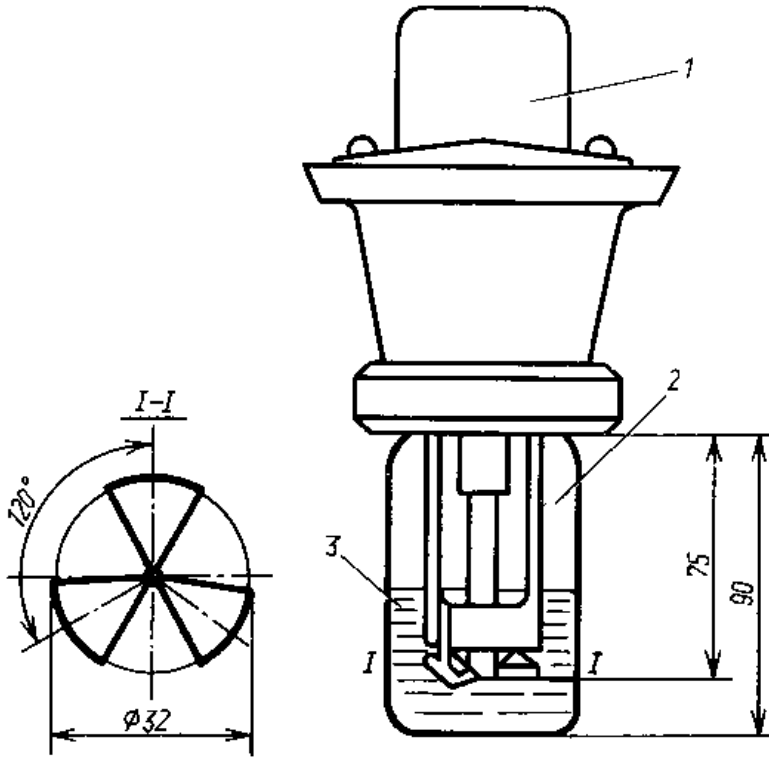


Рис. 3.5. Установка для растворения целлюлозы в щелочи:
1 - двигатель, 2 - стакан, 3 - пропеллерная мешалка

(не менее 3 мин). При недостаточном разделении допускается увеличивать время перемешивания. Мешалку останавливают и вынимают из стакана, пренебрегая небольшим количеством волокон на пропеллере мешалки, так как они не влияют на результаты определения. Закрывают стакан крышкой, помещают в термостат при температуре (20±0,2)°С и выдерживают в нем в течение 60 мин, считая время по секундомеру с начала обработки целлюлозы щелочью. По истечении этого времени массу перемешивают стеклянной палочкой. Примерно 20 $см^3$ этой суспензии фильтруют при медленном отсасывании через стеклянный фильтр до исчезновения капель на кончике фильтра. Полученный фильтрат отбрасывают, так как до образования достаточного слоя волокон на фильтре часть мелких волокон может перейти в фильтрат и повысить результат определения растворимой фракции целлюлозы. Фильтр с образовавшимся слоем волокна переносят на чистую отсосную колбу и при включенном вакууме через него медленно фильтруют остав-

шуюся в стакане массу, не допуская прососа воздуха через слой

волокна на фильтре во избежание окислении целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. Из отсосной колбы отбирают пипеткой 10 $см^3$ фильтрата, переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и добавляют пипеткой 10 $см^3$ раствора дихромата калия концентрацией ($1/3K_2Cr_2O_7$) 0,4 моль/$дм^3$. Осторожно вращая колбу, добавляют мерным цилиндром 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,835 г/$см^3$). Смесь при этом сильно разогревается. Колбу со смесью оставляют стоять 10 мин для завершения реакции окисления и по истечении этого времени охлаждают под струей воды до комнатной температуры. К охлажденному раствору добавляют мерным цилиндром 50 $см^3$ дистиллированной воды и опять охлаждают до комнатной температуры. Раствор в колбе титруют раствором соли Мора концентрацией $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 0,1 моль/$дм^3$ до переходной окраски раствора от желтой к зеленой, добавляют пять-шесть капель ферроина и продолжают титровать раствором соли Мора до появления темно-красного окрашивания. Параллельно в тех же условиях проводят контрольное определение, используя 10 $см^3$ соответствующего раствора гидроксида натрия вместо фильтрата.

Массовую долю веществ, растворимых в щелочи (S_{10} или S_{18}), % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле

$$S = \frac{0,000685(a - b) \cdot 100}{vg} \cdot 100,$$

где v — объем щелочного фильтрата, взятого на окисление, $см^3$; b — расход раствора соли Мора на титрование окисленного щелочного фильтрата, $см^3$; a — расход раствора соли Мора на титрование контрольной пробы, $см^3$; 0,000685 — масса целлюлозы, практически окисляемая 1 $см^3$ раствора дихромата калия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, г; g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,1% при массовой доле щелочерастворимой фракции целлюлозы до 4,5% и 0,3%— при массовой доле щелочерастворимой части целлюлозы выше 4,5%.

Приготовление растворов.

Раствор дихромата калия концентрацией ($1/3K_2Cr_2O_7$) 0,4 моль/$дм^3$ готовят следующим образом: в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ растворяют 20 г дихромата калия в 500 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 150$см^3$ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,835г/$см^3$), охлаждают до 20°С и доводят объем раствора в колбе водой ли метки.

Для приготовления *раствора соли Мора* концентрацией [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] 0,1 моль/дм^3 берут около 40 г голубовато-зеленых кристаллов соли Мора и растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды, к которой предварительно прибавляют 10см^3 концентрированной серной кислоты. Затем раствор разбавляют водой до 1 дм^3. Раствор соли Мора нестойкий, поэтому ежедневно следует определять поправочный коэффициент.

Для приготовления 2%-ного *раствора индикатора ферроина* смешивают в ступке 1,5 г гидрата фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) или 1,6 г гидрата хлорида фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$) ч. д. а. и 0,7 г гептагидрата сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) и растворяют в 100 см^3 воды. Раствор индикатора можно хранить длительное время.

Примечания:

1. Для определения избытка дихромата калия можно использовать иодометрическое титрование (см. ниже).

2. Результаты могут быть выражены не только в виде растворимости S_{10} или S_{18}, но и в виде устойчивости целлюлозы к действию щелочей — остатка, нерастворимого в щелочи, R=100—S.

3. Если растворимость в щелочи выше 16%, то объем фильтрата, отбираемого на титрование, должен быть уменьшен до 5 см^3.

Методика иодометрического титрования. Окисление 10 см^3 фильтрата проводят в конической колбе вместимостью 1 дм^3 (вместо колбы на 250 см^3) по вышеуказанной методике. К охлажденному окисленному раствору добавляют мерным цилиндром 480 см^3 дистиллированной воды и снова охлаждают. После этого к смеси приливают пипеткой 20 см^3 10%-ного раствора KI, выдерживают смесь в темноте в течение 5 мин и оттитровывают иод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/дм^3 до светлого желто-зеленого цвета. Затем в колбу добавляют 1...2 см^3 0,2%-ного раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую («морской волны»). Параллельно проводят контрольное определение с раствором гидроксида натрия вместо фильтрата. При этом рекомендуется сначала провести титрование контрольной пробы для того, чтобы научиться точнее определять переходную окраску (желто-зеленую), при достижении которой следует добавлять раствор крахмала.

Массовую долю веществ, растворимых в щелочи (S_{10} или S_{18}), % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по вышеуказанной формуле (с. 232), где b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 на титрование

окисленного щелочного фильтрата, $см^3$; а — расход раствора
тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ на титрование контрольной пробы, $см^3$.

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ) ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Молекулярная масса (М) целлюлозы является одной из важнейших ее характеристик и в значительной степени определяет как области практического использования различных препаратов целлюлозы, так и физико-механические свойства получаемых из нее волокон и пленок. Целлюлоза — линейный гомополимер с одинаковыми звеньями и связями, поэтому размер ее цепной молекулы обычно характеризуют *степенью полимеризации (СП)*, т. е. числом звеньев в макромолекуле. Однако целлюлоза, подобно другим полимерам, полидисперсна, т. е. состоит из молекул различной длины, поэтому значения М или СП, определенные с помощью того или иного метода, являются средними величинами ($\overline{M}$ или $\overline{P}$ =M/162). Различают среднечисленную (среднечисловую) и среднемассовую молекулярные массы.

Среднечисленная молекулярная масса $\overline{M}_n$ представляет собой среднеарифметическую величину, определяемую числовыми долями макромолекул каждого размера

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} \qquad (3.1)$$

где $n_i(n_1, n_2, n_3\ldots)$ — число молекул с молекулярной массой M_i (M_1, M_2, $M_3\ldots$).

Среднемассовая молекулярная масса $\overline{M}_w$ — среднестатистическая величина, определяемая массовыми долями макромолекул каждого размера,

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma w_i M_i}{\Sigma w_i} = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i} \qquad (3.2)$$

где w_i (w_1,w_2,$w_3\ldots$) —массы фракций макромолекул с молекулярной массой M_i (M_1,M_2,M_3...); масса каждой фракции равняется числу макромолекул в ней, умноженному на соответствующую молекулярную массу $w_i = n_i M_i$.

В практике чаще всего определяют средневязкостную молекулярную массу

$$\overline{M}_v = [\frac{\Sigma n_i M_i^{1+\alpha}}{\Sigma n_i M_i}]^{1/\alpha}, \qquad (3.3)$$

где α — эмпирическая постоянная, характеризующая форму макромолекул для данной системы целлюлоза — растворитель при определенной температуре. Ее значение обычно больше 0,5 и меньше или равно 1,0.

Для полидисперсных полимеров (целлюлозы) $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$, причем $\overline{M}_v$ ближе к $\overline{M}_w$, чем к $\overline{M}_n$. Отношение $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ служит характеристикой полидисперсности. Чем больше это отношение, тем больше неоднородность образца целлюлозы по молекулярной массе.

Значения СП целлюлозы изменяются в широких пределах в зависимости от происхождения образца и для природных древесных целлюлоз лежат в интервале 5000...10000. Химическая обработка древесины — варка, отбелка — сильно снижает степень полимеризации целлюлозы. Например, СП беленой сульфитной целлюлозы находится в пределах 1200...1800, а у соответствующей сульфатной целлюлозы 1000...1400 [24]. Таким образом, определение средней степени полимеризации целлюлозы позволяет достаточно точно охарактеризовать ее степень деструкции при различных химических, физических и биологических воздействиях.

Влияние степени полимеризации на отдельные стадии технологического процесса получения искусственных волокон и пленок и их качество неоднозначно. Установлено, что увеличение степени полимеризации целлюлозы благоприятно сказывается на механических свойствах искусственных вискозных волокон, в частности на усталостной прочности. Однако при этом резко возрастает вязкость вискозы и затрудняется ее переработка (понижается фильтруемость). С увеличением степени полимеризации также понижается растворимость целлюлозы и ее производных. Поэтому при производстве целлюлозы для химической переработки степень полимеризации регулируется до оптимального значения, определяемого параметрами технологического процесса. В зависимости от области применения целлюлозы ее СП изменяется в пределах от 600 до 1500. В литературе [8] также отмечается, что целлюлоза с СП свыше 1500 устойчива к укорочению волокон в процессе размола, а волокна целлюлозы с СП, составляющей около половины этого значения, легко укорачиваются.

3.5.1. Методы определения степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы

Все методы можно разделить на химические и физико-химические.

Химические методы — методы концевых групп позволяют определять среднечисленное значение молекулярной массы $\overline{M}_n$. Однако в химии целлюлозы из-за малой точности их применяют только для качественной характеристики технических целлюлоз, например определение медного числа целлюлозы (см. 3.3.2).

Физико-химические методы основаны на измерении свойств макромолекул целлюлозы в растворах. Для этого целлюлозу растворяют непосредственно в растворителях или превращают в ее производные, которые растворяются в соответствующих растворителях. В зависимости от измеряемых свойств физические методы определения молекулярной массы целлюлозы подразделяются на термодинамические, молекулярно-кинетические и оптические. Кроме того, все эти методы можно подразделить на абсолютные и косвенные.

В *абсолютных* методах измеряется какое-либо свойство, непосредственно связанное с молекулярной массой $\overline{M}_n$ или $\overline{M}_w$. В *косвенных* методах по измеряемому свойству рассчитывают среднюю молекулярную массу с помощью константы, которую определяют по образцу целлюлозы с известной $\overline{M}$.

Для определения молекулярной массы целлюлозы из абсолютных *термодинамических* методов используют определение осмотического давления (в осмометре), *молекулярно-кинетических* — определение скорости седиментации (в ультрацентрифуге), а также определение интенсивности светорассеяния (в фотометре рассеяния). Для расчета молекулярной массы по данным абсолютных методов необходимы универсальные константы (например газовая постоянная, число Авогадро) и константы вещества, например плотность, которую легко определить. Наиболее информативным является метод седиментации в ультрацентрифуге. Он позволяет получить среднемассовую величину молекулярной массы $\overline{M}_w$ и дает полную характеристику молекулярно-массового распределения целлюлозы и ее гидродинамических параметров. Однако широкое применение этого метода на практике ограничено сложностью и высокой стоимостью аппаратуры и сложными расчетными операциями.

При определении степени полимеризации (молекулярной

массы) целлюлозы абсолютными физико-химическими методами встретились с определенными трудностями. Целлюлоза, как полярный кристаллический полимер, растворяется только в растворителях, которые, как правило, вступают с ней в химическое взаимодействие. Для определения степени полимеризации целлюлозы нашли применение различные комплексные основания (см. с. 238) и фосфорная кислота. В то же время в этих растворителях может происходить деструкция целлюлозы (окисление кислородом воздуха в присутствии комплексных оснований, гидролиз под действием фосфорной кислоты) и, следовательно, снижение молекулярной массы.

В научных исследованиях, чтобы избежать деструкции целлюлозы в растворителе, ее превращают в тринитрат, который растворим в обычных органических растворителях — ацетоне, этилацетате. Однако и в этом случае необходимо следить, чтобы при получении нитрата целлюлозы не произошло деструкции цепей.

Важным условием при определении молекулярной массы является также то, что раствор целлюлозы должен быть истинным, т. е. диспергирование целлюлозы должно быть полное до молекул. Это возможно только лишь при очень малых концентрациях, что требует повышения точности измерения.

Кроме того, при определении молекулярной массы каким-либо методом возникают трудности, свойственные только этому методу. Например, осмометрический метод не применяется к природной целлюлозе, так как ее растворители растворяют используемые в практике полупроницаемые мембраны осмометра. Из-за длительности определения целлюлоза претерпевает значительную деструкцию. Определению молекулярной массы методом светорассеяния мешает окраска, характерная для растворов природной целлюлозы во многих растворителях. При использовании ультрацентрифуги растворители целлюлозы могут вызвать коррозию кювет, а длительность эксперимента приводит к деструкции целлюлозы.

Наиболее простым и доступным методом определения молекулярной массы целлюлозы почти во всей области значений молекулярных масс, представляющих практический интерес, является *вискозиметрия*. Применяемая аппаратура намного проще, чем в других физико-химических методах. Различия в полидисперсности образцов целлюлозы не влияют на точность измерения. Однако этот метод, как косвенный, не очень точен. В то же время он достаточно широко используется для относительных измерений, проводимых с целью сравнения однотипных образцов, например при анализе технических целлюлоз.

Вискозиметрический метод используется как для качественной

характеристики технической целлюлозы (определение динамической вязкости растворов целлюлозы в определенных растворителях), так и с целью определения средней степени полимеризации целлюлозы.

Основными растворителями, используемыми в настоящее время при вискозиметрическом измерении, служат комплексные соединения металлов: медно-аммиачный реактив (реактив Швейцера, или куоксам) — гидроксид тетраамммин меди(II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; куприэтилендиамин (куоксен, или куен) —гидроксид бис(этилендиамин) меди(II) $[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2](OH)_2$; кадмийэтилендиамин (*кадоксен) —гидроксид трис(этилениамин) кадмия(II)* $[Cd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3](OH)_2$, а также щелочной раствор железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) — гексанатрий тристартрат железа (III) $Fe(C_4H_3O_6)_3Na_6$.

Медно-аммиачный реактив имеет темно-синий цвет, недостаточно стабилен на свету и при повышенной температуре. Его следует хранить в холодильнике в бутылях из темного стекла. Целлюлоза в медно-аммиачном растворе очень чувствительна к окислению кислородом воздуха и определяемые значения вязкости и СП являются заниженными. Для предотвращения деструкции целлюлозы необходимо максимально сокращать время контакта раствора целлюлозы с воздухом и вводить в раствор восстановители. Однако медно-аммиачный реактив по сравнению с другими растворителями (кадоксеном, ЖВНК) достаточно быстро и полно растворяет целлюлозу при комнатной температуре и поэтому его часто используют на практике для определения вязкости и СП.

Куприэтилендиамин также имеет темно-синюю окраску, но растворы целлюлозы более устойчивы к кислороду воздуха, чем медно-аммиачные. Их применяют в некоторых зарубежных стандартах для определения как вязкости целлюлозы, так и ее степени полимеризации.

В последнее время наибольшее применение для определения степени полимеризации целлюлозы как вискозиметрическим, так и абсолютными методами получили кадоксен и ЖВНК. Раствор целлюлозы в *кадоксене* стабилен к окислению кислородом воздуха и бесцветен, что позволяет использовать его и при исследовании растворов целлюлозы *оптическими* методами. *Железовиннонатриевый комплекс* (ЖВНК) обладает высокой растворяющей способностью. Раствор целлюлозы в ЖВНК также достаточно устойчив к действию кислорода воздуха.

Все комплексные основания вступают с целлюлозой в химическое взаимодействие. Однако механизм реакций, приводящих к растворению целлюлозы в конкретных растворителях, до сих пор окончательно не выяснен [15].

3.5.2. Определение вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы

Для качественной характеристики целлюлозы обычно определяют *динамическую вязкость* растворов, при этом пользуются сравнительно высокой их концентрацией (массовая доля целлюлозы 0,8...2%). Такая концентрация соответствует не свободному движению макромолекул, а частичной их ассоциации. В этих условиях вязкость растворов целлюлозы изменяется не пропорционально ее степени полимеризации (вязкость растет быстрее, чем СП), и найденные значения вязкости не дают возможности определять численные значения степени полимеризации целлюлозы. Однако при использовании растворов одной и той же концентрации по вязкости можно сравнительно надежно контролировать степень деструкции целлюлозы в процессах варки и отбелки и определять пригодность полученных образцов целлюлозы для их дальнейшей переработки, а также оценивать ожидаемые физические свойства готовых волокон и пленок.

Для измерения вязкости наибольшее распространение получил капиллярный метод, основанный на измерении времени истечения определенного объема жидкости через капиллярную трубку. Динамическую вязкость η рассчитывают на основании закона Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho t}{8Vl} \qquad (3.4)$$

где r — радиус капилляра; ρ — давление, под которым вытекает жидкость (разность давлений на концах капилляра); V— объем жидкости, вытекающий за время t; l — длина капилляра. Однако абсолютных измерений не производят, а сравнивают время истечения испытываемого раствора с временем истечения такого же объема жидкости, вязкость которой известна.

Если жидкость вытекает из капилляра под действием силы тяжести, то разность давлений p=gHρ, где g — ускорение силы тяжести; H — высота столба жидкости; ρ — плотность раствора. Отсюда

$$\eta = \frac{\pi r^4 g H \rho t}{8 V l} \qquad (3.5)$$

При проведении измерений в одном и том же вискозиметре величины V, l, r и H остаются постоянными. Соотношение всех постоянных величин $k = \pi r^4 gH/8Vl$ называют постоянной вискозиметра или *константой вискозиметра* k и для расчета динамической вязкости применяют формулу

$$\eta = k\rho l \qquad (3.6)$$

Константу вискозиметра определяют по жидкостям с известной вязкостью. Для калибровки капиллярных вискозиметров, предназначенных для измерения вязкости растворов целлюлозы, пользуются водными растворами глицерина с известной вязкостью η'. Константу вискозиметра рассчитывают по формуле $k = \eta'/\rho' t'$, где t' и ρ' — время истечения и плотность водных растворов глицерина.

Обычно для измерений используют капиллярные вискозиметры типа Оствальда или Уббеллоде, а также их модификации. В обоих типах вискозиметров можно получить достаточно точные результаты определений. Ошибки в отсчете времени уменьшаются, если использовать автоматически работающие капиллярные вискозиметры. Для проведения точных измерений требуется соблюдение способов приготовления и очистки растворов и промывки вискозиметра. Например, при использовании очень разбавленных растворов и при неправильном проведении промывки вискозиметра на стенках капилляра могут адсорбироваться макромолекулы целлюлозы и тем самым затруднять последующие серии измерений.

Для определения вязкости растворов беленых облагороженных целлюлоз (сульфитных и предгидролизных сульфатных), предназначенных для химической переработки, в соответствии с ГОСТ 14363.2—83 применяют 1%-ный медно-аммиачный раствор целлюлозы в присутствии металлической меди как восстановителя. Защитное действие металлической меди объясняют тем, что она взаимодействует с Cu^{2+} в медно-аммиачном растворе по равновесной реакции

$$Cu + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^{+}.$$

Образующаяся Cu^{+} как восстановитель взаимодействует с кислородом воздуха. По мере ее расхода равновесие реакции сдвигается вправо.

Методика анализа в соответствии с ГОСТ 14363.2—83. Вязкость раствора измеряют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 (рис. 3.6) с постоянной 0,1...0,5 $мм^2/с^2$ при температуре (20±0,2)°С.

Постоянная вискозиметра выбирается в зависимости от ожидаемого значения измеряемой динамической вязкости.

Номинальное значение постоянной k, мм^2/с^2	0,1	0,17	0,3	0,5
Диапазон измеряемой динамической вязкости η, мПа·с	<15,0	15,0… 27,0	27,0… 40,0	40,1… 100

Растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе проводят в толстостенных стеклянных банках с плотно пришлифованными пробками вместимостью 30...50 см^3. Рабочий объем банок определяют следующим образом: в чистую сухую банку помещают 9 или 15 г кусочков электротехнической медной проволоки и заполняют банку из бюретки дистиллированной водой с температурой (20± ±0,2)°С полностью до пробки. Рабочий объем банки V в см^3 рассчитывают по формуле

$$V = a — 0,3(\text{или } 0,5),$$

где а — общий объем воды в банке, см^3; 0,3 или 0,5 — объем, занимаемый навеской целлюлозы соответственно при объеме банки 30 или 50 см^3.

Масса навески воздушно-сухой целлюлозы m, г, подготовленной в виде отливок (см. 3.1.1), необходимую для приготовления 1%-ного раствора, рассчитывают по формуле m = Vc/g·100, где V — объем медно-аммиачного раствора, см^3; g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; с — массовая доля целлюлозы в растворе, % (с—1%). Навеску воздушно-сухой целлюлозы и 9 или 15 г кусочков меди помещают в банку для растворения вместимостью 30 или 50 см^3 и наливают из бюретки медно-аммиачный реактив с температурой (20±0,2)"С в количестве, соответствующем рабочему объему банки. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают 20...30 с и помещают в аппарат для взбалтывания. Продолжительность растворения составляет 10...30 мин. В полном раство-

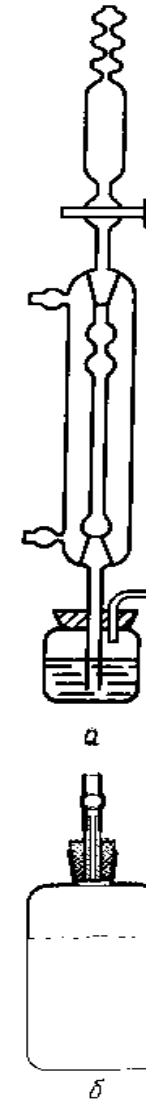


Рис. 3.6. Установка для определения вязкости растворов целлюлозы:
а - капилляриый вискозиметр типа ВПЖ-3; б -

полиэтиленовая банка

рении целлюлозы необходимо убедиться путем визуального просмотра банки в проходящем свете. При неполном растворении банку снова помещают в аппарат для взбалтывания на 10 мин. После полного растворения банку с раствором целлюлозы ставят в термостат при (20±0,2)°С. По истечении 10 мин открывают банку и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра. Раствор целлюлозы собирают в стакан.

По окончании измерений вискозиметр тщательно промывают аммиаком, водой, разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой, которые засасывают с помощью водоструйного насоса. При проведении непрерывных измерений такую промывку не проводят, так как при засасывании раствора в насадку вискозиметр промывается первыми порциями исследуемого раствора. Банки и кусочки меди промывают проточной водой, раствором 10%-ной HCl, снова проточной водой, а затем дистиллированной. Промытые кусочки меди обсушивают фильтровальной бумагой, а затем сушат в сушильном шкафу при температуре (103±2)°С и хранят в закрытой банке. Перед употреблением кусочки меди должны иметь блестящую поверхность, не. покрытую оксидом меди. Если обработкой соляной кислотой не достигается полная очистка меди, производят дополнительную обработку ее азотной кислотой, которую затем тщательно отмывают.

Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы η, мПа·с, рассчитывают по формуле (3.6), где плотность раствора ρ=0,95 г/см^3.

За конечный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округляемое при значениях η<15,0 до 0,2 мПа·с; 15,1...30 до 0,5; 30,5...55 до 2 и >55 до 5 мПа·с. Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 4% среднего арифметического при значениях η<30 мПа·с; 6% — при 31...55 и 10% — при η>55 мПа·с.

Приготовление и анализ медно-аммиачного реактива. Для растворения целлюлозы применяют медно-аммиачный реактив, содержащий (13,0±0,2) г/дм^3 меди, (200±2) г/дм^3 аммиака и 2 г/дм^3 перекристаллизованной сахарозы.

Медно-аммиачный реактив готовят в установке (рис. 3.7), состоящей из

бутыли, помешенной в охлаждающую баню, н двух последовательно соединенных склянок Тищенко

Для приготовления раствора используют чистую электротехническую медь в виде проволоки диаметром 1...2 мм или листов толщиной 1,0...1,5 мм и 25...27%-ный раствор NH_3. Медную проволоку нарезают на куски длиной 40...50 мм или свертывают в виде спирали диаметром 8...10 мм, листовую медь нарезают на куски размером 5.. .6X20.. .35 мм. Медь очищают от оксидов н других загрязнений обработкой 30%-ным раствором HNO_3, а затем тщательной промывкой проточной водопроводной и дистиллированной водой.

В бутыль загружают свежеочищенную медь до — ее объема и заливают до этого же уровня 25...27%-ным водным раствором NH_3, содержащим 2 г/дм^3 сахарозы. Для лучшего растворения меди бутыль охлаждают льдом или проточной холодной водой. В склянку Тнщенко, непосредственно соединенную с бутылью, заливают 25...27%-ный раствор NH_3, а во вторую — 40%-ный раствор NaOH. Соединяют верхнюю часть бутыли с водоструйным насосом н медленно, со скоростью 2...3 пузырька в секунду, пропускают через систему воздух. После 8...10 ч ориентировочно определяют массовую долю меди в растворе колориметрически путем сравнения с эталонным раствором. По достижении избыточного содержания меди по сравнению с требуемым раствор переливают в бутыль из темного стекла, тщательно перемешивают и проводят анализ н дозировку.

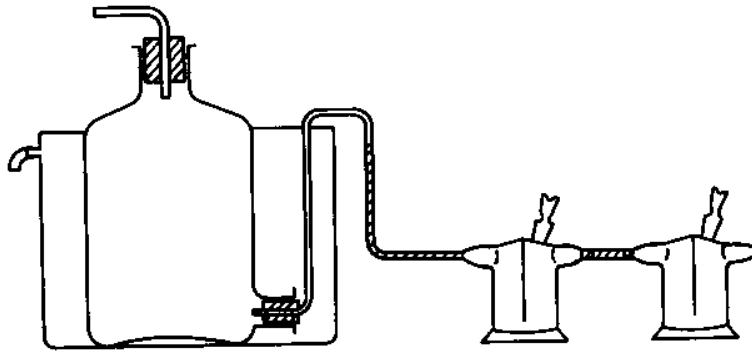


Рис 3.7. Установка для приготовления медно-аммиачного реагента

Анализ медно-аммиачного реактива. Для приготовления раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/дм^3 растворяют в воде 7,444 г этой соли в мерной колбе на 1 дм^3. Титр полученного раствора устанавливают по раствору сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) концентрацией 0,02 моль/дм^3 следующим образом: отбирают пипеткой 25 см^3 раствора сульфата меди концентрацией 0,02 моль/дм^3 и вносят в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Добавляют в колбу 300 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 раствора аммиака концентрацией 1 моль/дм^3 и приблизительно 0,2 г мурексида. (Индикатор мурексид готовят тщательным растиранием в ступке с хлоридом натрия в соотношении 1:100.) Титруют смесь в колбе раствором трилона Б до перехода цвета раствора от желто-зеленого через грязно-зеленый до сине-фиолетового (см. примечание 2)

Для определения меди и аммиака 25 $см^3$ медно-аммиачного реактива вносят пипеткой в мерную колбу на 250 $см^3$, предварительно заполненную на 2/3 объема дистиллированной водой. Колбу ставят в термостат с температурой (20±0,2)°С и после 15 мин термостатирования доводят до метки водой с той же температурой. Из приготовленного разбавленного раствора отбирают пипеткой 25$см^3$, помещают в коническую колбу на 500$см^3$, добавляют три капли метилового красного и титруют раствором серной кислоты концентрацией 1,0 моль/$дм^3$ (цвет раствора изменяется от синего через зеленый, желто-зеленый и желтый в розовый). К оттитрованному раствору добавляют 300 $см^3$ дистиллированной воды, 20 $см^3$ раствора NH_3 концентрацией 1,0 моль/$дм^3$, приблизительно 0,2 г индикатора мурексида и продолжают титровать раствором трилона Б концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ (цвет раствора изменяется от грязно-зеленого через желто-зеленый и красно-фиолетовый в фиолетовый).

Массовую долю меди Cu, г/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$Cu = (a \cdot 0{,}00127 \cdot 250 \cdot 1000)/25 \cdot 25,$$

где a — расход раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ на титрование, $см^3$; 0,00127 — масса меди, соответствующая 1 $см^3$ раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/$дм^3$, г.

Массовую долю аммиака NH_3, г/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$NH_3 = (b \cdot 0{,}017 \cdot 250 \cdot 1000)/25 \cdot 25,$$

где b — расход серной кислоты концентрацией ($1/2H_2SO_4$) 1 моль/$дм^3$ на титрование, $см^3$; 0,017 — масса аммиака, соответствующая 1 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/$дм^3$.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,2 г/$дм^3$ для меди и 2 г/$дм^3$ — для аммиака.

Дозировка реактива. Изменить массу меди в реактиве при дозировке можно лишь в сторону понижения, поэтому получаемый медно-аммиачный реактив всегда должен содержать некоторый избыток меди. Для получения медно-аммиачного реактива точного состава проводят его дозировку добавлением водного раствора аммиака и дистиллированной воды, содержащего 2,0 г/$дм^3$ сахарозы. Если получен раствор, содержащий x г/$дм^3$ Cu и y г/$дм^3$ NH_3, .то для получения раствора, содержащего 13 г/$дм^3$ Cu и 200 г/$дм^3$ NH_3, исходный раствор должен содержать меди более 13 г/$дм^3$. Отношение x/y в исходном растворе должно быть больше 13/200, т. е. 200x/13>y, или 15,38x>y

При 15,38x<y массу меди увеличивают, дополнительно пропуская через раствор воздух, При избытке меди объем добавляемого растворе аммиака $v(NH_3)$, $см^3$ рассчитывают по формуле

$$V(NH_3) = (15{,}38x - y)V/A,$$

где A — масса аммиака в водном растворе аммиака, применяемого для дозировки, г/$дм^3$; V — объем полученного реактива, $см^3$.

Общий объем раствора V_y должен составлять после дозировки, $см^3$

$$V_y = xV/13 = 0{,}77xV,$$

тогда объем добавляемой дистиллированной воды $v(H_2O)$, $см^3$, составит

$$v(H_2O) = V_y - (v(NH_3) + V)$$

Примечания.

1. Для растворения целлюлозы кроме стеклянных банок часто применяют полиэтиленовые банки с вкладышем и завинчивающимися крышками. При измерении рабочего объема банку закрывают резиновой пробкой, снабженной капиллярной трубкой с зажимом (стеклянный шарик в резиновой трубке) и заполняют водой. Сдавливая банку при открытом зажиме, вытесняют из нее остатки воздуха до заполнения водой капиллярной трубки и закрывают зажим.

2. Вместо мурексида можно использовать индикатор тетра (5...6 капель 0,2%-ного водного раствора) с переходом цвета от фиолетово-сиреневого до желто-зеленого. Индикатор тетра— тетра-α, α-бис(4-натрий-5-тетразолилаза) -этилацетат·$3H_2O$.

3.5.3. Определение средней степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом

При определении степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы вискозиметрическим методом количественными характеристиками являются относительная $\eta_{отн}$, удельная $\eta_{уд}$, приведенная вязкость (число вязкости) $\eta_{уд}/c$ и предельное число вязкости, или характеристическая вязкость $[\eta]$.

Относительная вязкость представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора целлюлозы η и растворителя $\eta 0$, измеренных в одинаковых условиях

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho l}{\rho_0 l_0} \approx \frac{l}{l_0}, \qquad (3.7)$$

где ρ — плотность раствора целлюлозы, г/см^3; ρ_0 — плотность растворителя, г/см^3, для разбавленных растворов при с< <0,005 г/см^3 $\rho \approx \rho_0$; t — время истечения раствора, с; t_0 — время истечения растворителя, с.

Удельная вязкость показывает увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к вязкости растворителя

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\rho_0 l - \rho_0 l_0}{\rho_0 l_0} \approx \frac{l}{l_0} - 1 \qquad (3.8)$$

Приведенной вязкостью, или числом вязкости, называют отношение удельной вязкости к концентрации $\eta_{уд}/c$. Специального обозначения она не имеет. На рис. 3.8 представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации раство-

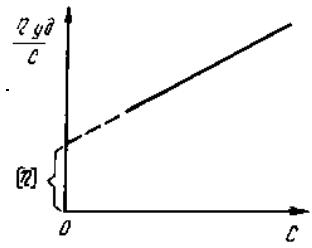


Рис. 3.8. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора

ра. С уменьшением концентрации приведенная вязкость понижается и зависимость становится линейной. При экстраполировании на нулевую концентрацию прямая (пунктирная часть) приведенной вязкости отсекает на оси ординат отрезок, который соответствует характеристической вязкости [η].

Характеристическая вязкость — это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении раствора, в котором предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул друг с другом

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \qquad (3.9)$$

Именно в этих условиях вязкость как гидродинамическое свойство отражает поведение индивидуальных макромолекул. Характеристическая вязкость имеет размерность обратную размерности концентрации раствора. Относительная и удельная вязкости — величины безразмерные.

Экспериментальные методы определения характеристической вязкости сводятся к измерению вязкости растворителя η_0 и ряда значений вязкости раствора η и экстраполированию на нулевую концентрацию графически или с помощью эмпирически выведенных уравнений.

Наиболее часто используют три уравнения с эмпирическими константами (соответственно k', k", k'") [26]:
уравнение Мартина

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] e^{k'[\eta]c} \qquad \lg\frac{\eta_{уд}}{c} = \lg[\eta] + \frac{k'[\eta]c}{2{,}303}, \qquad (3.10)$$

уравнение Хаггинса

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \qquad (3.11)$$

и уравнение Шульца — Блашке

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'''[\eta]\eta_{уд} \qquad (3.12)$$

Уравнение Мартина применимо к растворам с более широким диапазоном концентраций. В уравнении Хаггинса константа k"

для гибких макромолекул различных полимеров в растворителях
с высокой растворяющей способностью мало зависит от температуры и природы растворителя и приблизительно равна 0,35. При определении значения характеристической вязкости раствора по одной концентрации наиболее пригодно уравнение Шульца — Блашке, так как оно дает наиболее простую и достаточно точную зависимость

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд}}{c(1 + k'''\eta_{уд})} \qquad (3.13)$$

Особенно надежно это уравнение при низких значениях удельной вязкости, предпочтительно в пределах 0,3...0,5.

Следует отметить, что, несмотря на широкое распространение в практической вискозиметрии одноточечного метода (определение [η] через приведенную вязкость по раствору одной концентрации), возможность его применения ограничена двумя причинами: математической неправомерностью некоторых предложенных уравнений и необходимостью учета влияния полидисперсности целлюлозы на вязкость при ее определении у нефракционированных образцов. Различия в молекулярно-массовом распределении образцов с одинаковой средней СП могут приводить к большим различиям определяемых значений приведенной вязкости при одинаковых концентрациях и, следовательно, к ошибкам в определении [η] по раствору одной концентрации. Отмечено, что чем выше концентрация, тем сильнее выражены эти различия. Определения [η] усложняются еще тем, что растворы целлюлозы проявляют неньютоновское течение, и вязкость ее растворов является функцией скорости сдвига. Однако позднее было показано, что в образцах технической целлюлозы с СП<2500 при [η] ниже 0,1 $см^3 \cdot г^{-1}$ ее определение может проводиться без учета скорости сдвига. Для избежания ошибок целесообразно определение характеристической вязкости проводить методом экстраполяции на нулевую концентрацию значений приведенной вязкости, определенных при нескольких концентрациях раствора. Прямую приведенной вязкости можно построить с использованием метода наименьших квадратов (см. 4.4.1).

Определение степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы по вязкости основано на том, что с ростом степени полимеризации характеристическая вязкость увеличивается. Наиболее точно описывается эта зависимость с помощью уравнения Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = K\overline{M}^{a}_{\text{или}} \qquad K[\eta]P = {}'^{-a} \qquad (3.14)$$

где К, К' — вязкостно- молекулярные константы; а — показатель
формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе (обычно для гибких макромолекул 0,5<a<1), в частности для целлюлозы он лежит в пределах 0, 6. ..0, 95. Значения констант К, К' и а находят путем определения молекулярной массы абсолютными методами (осмометрическим, светорассеяния или ультрацентрифугирования). Измерения выполняют в определенном диапазоне степени полимеризации на 10...15 узких фракциях. Определив характеристическую вязкость, вычисляют К' и а для уравнения (3.14), используя его логарифмическую форму

$$\log[\eta] = \log K' + a \log \overline{P} \qquad (3.15)$$

Непосредственное определение молекулярной массы целлюлозы затруднено вследствие специфичности ее растворов, содержащих комплексные соединения, и особенно из-за взаимодействия между растворителем и растворенной целлюлозой. Поэтому при работе с целлюлозой обычно пользуются уравнениями, в которых выражена зависимость между характеристической вязкостью и степенью полимеризации.

Необходимо отметить, что на характеристическую вязкость растворов целлюлозы, вследствие определенной гибкости ее макромолекул, влияют природа растворителя и температура, так как от них зависит параметр а, отражающий взаимодействие между растворителем и растворенной целлюлозой. При повышении температуры показатель а несколько уменьшается. Поэтому при определении характеристической вязкости раствора целлюлозы необходимо строго соблюдать температуру, указанную в методиках.

Ниже приведены методики определения степени полимеризации по характеристической вязкости растворов целлюлозы в различных растворителях. Определение степени полимеризации целлюлозы по вязкости растворов тринитрата целлюлозы в органических растворителях можно найти в литературе [16].

3.5.4. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора

Метод основан на определении вязкости разбавленных медно-аммиачных растворов целлюлозы в присутствии металлической меди как восстановителя.

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 9105 — 74). Вязкость раствора измеряют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 (см. рис. 3.6) с постоянной 0.03 $мм^2/с^2$ при темпе-

ратуре (20±0,2)°С. Приготовление медно-аммиачного реактива, подготовка целлюлозы к анализу, измерение рабочего объема банок (вместимостью 50 или 100 $см^3$) и промывку вискозиметра, банок и меди по окончании измерений проводят по методике, описанной в 3.5.2.

Рабочий объем банки V, $см^3$, рассчитывают по формулам: $V=V_1$ — 0,1 при объеме банки 50 $см^3$ и 15 г меди; $V=V_1$ — 0,2 при объеме банки 100 $см^3$ и 30 г меди.

Концентрацию приготовляемого медно-аммиачного раствора целлюлозы выбирают в соответствии с ожидаемой степенью полимеризации при условии, чтобы значение удельной вязкости находилось в пределах 0,3...0,1. При СП от 600 до 1000 рекомендуется концентрация раствора 1,5 г/$дм^3$, при СП свыше 1000-1,0...0,75 г/$дм^3$.

Расчет массы навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимой для приготовления медно-аммиачного раствора целлюлозы, производят по формуле

$$m = \frac{Vc}{1000K_{сух}},$$

где V — рабочий объем банки, $см^3$; с — концентрация целлюлозы в растворе, г/$дм^3$; $К_{сук}$ — коэффициент сухости целлюлозы.

Рассчитанную навеску воздушно-сухой целлюлозы взвешивают и помещают вместе с 15 или 30 г меди в стеклянную или полиэтиленовую банку вместимостью 50 или 100 $см^3$. Из бюретки заполняют банку медно-аммиачным реактивом при температуре (20±0,2)°С в количестве, равном рабочему объему банки. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для взбалтывания. Целлюлозу растворяют в течение 10...30 мин. В полном растворении целлюлозы необходимо убедиться путем визуального просмотра банки с раствором в проходящем свете. При неполном растворении банку снова помещают в аппарат для взбалтывания на 10 мин. После полного растворения банку с раствором целлюлозы ставят в термостат при температуре (20±0,2)°С. По истечении 10 мин открывают банку и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную

трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра t. Таким же образом измеряют время истечения растворителя t_0. Раствор целлюлозы и растворитель собирают в стакан.

По полученным экспериментальным данным вначале рассчитывают удельную вязкость с точностью до 0,001 по формуле (3.8).

Для расчета [η] используют формулу Шульца — Блашке — см. формулу (3.13), принимая константу k''' для медно-аммиачных растворов целлюлозы, равной 0,29. Среднюю степень полимеризации рассчитывают по формуле Марка — Куна — Хаувинка (3.14), где K' для медно-аммиачных растворов целлюлозы равна $5 \cdot 10^{-4}$, а показатель a=1.

Из формул (3.13) и (3.14) с использованием вышеуказанных констант получают для расчета средней степени полимеризации формулу

$$\overline{P} = \frac{10000\eta_{уд}}{5c(1+0,29\eta_{уд})} = \frac{2000\eta_{уд}}{c(1+0,29\eta_{уд})}, \qquad (3.16)$$

где c — концентрация целлюлозы в растворе, г/дм^3.

Результаты определения выражают ближайшим целым числом, кратным 10 при СП до 600 и кратным 20 при СП свыше 600.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 4% среднего арифметического значения.

Среднюю СП целлюлозы можно также найти по таблицам, приведенным в ГОСТ 9105—74.

3.5.5. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене

Водный раствор кадмийэтиленового комплекса (кадоксена), как уже отмечалось, является бесцветным и устойчивым растворителем целлюлозы. Окисление целлюлозы в кадоксене незначительно, что позволяет измерять ее вязкость обычными методами на воздухе. Однако растворение целлюлозы в кадоксене при комнатной температуре протекает медленно и неполно. Целлюлозы с высокой степенью кристалличности и полимеризации растворяются медленнее, чем с низкой. Эти особенности необходимо учитывать при растворении различных образцов целлюлозы, полученных разными методами варки и отбелки Растворяющая способность кадоксена значительно увеличивается при

понижении температуры и при добавлении в раствор небольших количеств гидроксида натрия. Предварительное набухание целлюлозы в воде также способствует повышению ее растворимости в кадоксеновом растворе. Так как раствор кадоксена недостаточно светостоек, рекомендуется хранить его в темноте.

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 25438—82). Для определения степени полимеризации целлюлозы для химической переработки применяют раствор кадоксена, содержащий (5,5± ±0,5)% кадмия и (28,0±0,2)% этилендиамина. Определение вязкости осуществляют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной 0,03 $мм^2/с^2$ (см. рис. 3.6). Подготовку проб целлюлозы проводят по методике, описанной в 3.5.2. Концентрацию раствора целлюлозы выбирают так, чтобы удельная вязкость раствора была в пределах 0,2...0,8. При предполагаемой характеристической вязкости до 300 $см^3/г$ рекомендуется концентрация раствора $2 \cdot 10^{-3} г/см^3$, при характеристической вязкости свыше 300 $см^3/г$— $1 \cdot 10^{-3} г/см^3$.

Массу навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимую для приготовления раствора целлюлозы, рассчитывают по формуле, приведенной на с. 249.

Навеску воздушно-сухой целлюлозы взвешивают и помещают в стеклянную банку (объемом 30 или 40 $см^3$) с притертой пробкой. Влажность целлюлозы определяют в отдельной пробе. Из бюретки заливают в банку раствор кадоксена при температуре (20±0,2)°С в объеме, принятом для расчета массы навески, и помещают 9... 12 стеклянных шариков для ускорения процесса растворения. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для взбалтывания. Перемешивание осуществляют при комнатной температуре в течение 20 мин.

При приготовлении раствора сульфитной и сульфатной вискозной целлюлозы, предгидролизной сульфатной кордной целлюлозы горячего облагораживания после перемешивания в аппарате банки с раствором выдерживают в холодильнике 40...50 мин при температуре 2...4°С, периодически встряхивая вручную. При приготовлении раствора сульфатной предгидролизной кордной целлюлозы холодного облагораживания, сульфитной ацетатной и хлопковой банки с раствором после перемешивания в аппарате выдерживают 3...4 ч в холодильнике при температуре 2...4°С, также периодически встряхивая вручную.

Полноту растворения устанавливают визуально путем просмотра банки в проходящем свете. После растворения, при наличии примесей нецеллюлозного характера, раствор фильтру-

ют через стеклянный фильтр, снова переливают в банку, за-

крывают пробкой и помещают в термостат с температурой (20± ±0,2)°С на 40 мин. По истечении этого времени банку открывают и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра t. Таким же образом измеряют время истечения растворителя t_0. По окончании испытания вискозиметр, банки и шарики промывают небольшим количеством чистого кадоксена, водой, 10%-ной HC1 и дистиллированной водой.

Характеристическую вязкость [η], $см^3/г$, рассчитывают с точностью до 0,001 по формуле

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\eta_{уд}}}{c}, \qquad (3.17)$$

которая получена решением уравнения Хаггинса (3.11) при k" для кадоксенового раствора целлюлозы, равной 0,5. Приводя уравнение Хаггинса (3.11) к виду квадратного уравнения

$$0,5c[\eta]^2 + [\eta] - \eta_{уд}/c = 0 \qquad (3.18)$$

и решая его, получаем формулу (3.17). Поскольку в формуле (3.17) корень должен иметь смысл $\eta_{уд}>0$, то знак перед корнем + (плюс).

Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывают по уравнению Марка — Куна — Хаувинка, используя его логарифмическую форму — см. уравнение (3.15). Подставляя в это уравнение константы К' и а, равные для кадоксеновых растворов целлюлозы соответственно 0,7 и 0,9, получаем формулу для расчета

$$\log \overline{P} = \frac{\log[\eta]/0,7}{0,9}$$

Результаты определения выражают ближайшим целым числом, кратным 20 при СП до 1000 и кратным 50 при СП свыше 1000.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 5% среднего арифметического значения.

Среднюю степень полимеризации целлюлозы можно также

найти по таблицам, приведенным в приложении ГОСТ 25438—82.

Приготовление и анализ раствора надминэтилендиамина (кадоксена). Раствор кадоксена готовят на установке (рис. 3.9), которая состоит из круглого сосуда 1 и крышки 2, изготовленных из нержавеющей стали. В крышке имеются

отверстия для термометра 3. мешалки 4 и воронки 5. Сосуд помещен в охлаждающую баню 6 со льдом.

Приготовление раствора кадоксена. В сосуд вводят 1 дм^3 предварительно охлажденного до (0...2)°С (28,0 + 0,2) %-ного раствора этилендиамина, приготовленного из 50 или 70%-ного раствора. Сосуд помещают в баню со льдом и доводят температуру до -3°С путем смешивания льда и хлорида натрия (технической поваренной соли). В охлажденный раствор при интенсивном перемешивании в. течение 10. ..15 мин шпателем маленькими порциями через воронку добавляют 80,0 г оксида кадмия. Необходимо следить, чтобы температура раствора не поднималась выше 3°С, и постоянно добавлять в баню новые порции льда и хлорида натрия. После введения всего количества оксида кадмия раствор продолжают перемешивать еще 40...45 мин (для образования гидроксида кадмия и насыщения им раствора). Время насыщения раствора от его начала составляет 2 ч. Полученный непрозрачный раствор белого цвета переливают в бутыль и оставляют на 1...2 сут в темном месте для осаждения избытка гидроксида кадмия. Декантацией отделяют прозрачный раствор кадоксена от осадка. Плотность полученного раствора должна составлять 1,06. ..1,07 г/см^3.

Определение массовой доли этилендиамина. Взвешивают около 1 г раствора кадоксена и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют мерным цилиндром 20 см^3 дистиллированной воды и титруют раствором серной кислоты концентрацией ($I/2H_2SO_4$) 1 моль/дм^3 с 2...3 каплями индикатора метилового оранжевого до перехода цвета от желто-оранжевого в розовый.

Массовую долю этилендиамина, %, рассчитывают по формуле

$$ЭДА = \frac{0,03v}{m} \cdot 100,$$

где m — масса раствора кадоксена, г; v — объем раствора серной кислоты, израсходованной на титрование, см^3; 0,03 — масса этилендиамина, соответствующая 1 см^3 раствора серной кислоты концентрацией 1,0 моль/дм^3.

Аналогично определяют содержание этилемднамина в (28,0+0,2)%-ном растворе, приготовленном из 50 или 70%-ного водного раствора этилендиамина.

При этом вместо навески раствора кадоксена берут навеску раствора этилендиамина.

Определение массовой доли кадмия. Взвешивают 0,3 г раствора кадоксена н помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют мерным цилиндром 20 см^3 воды, 1 см^3 буферного раствора с pH=10 и на кончике шпателя добавляют индикатор хромоген черный. Содержимое колбы титруют раствором трилоном Б концентрацией 0,1 моль/дм^3 до перехода цвета от винно-красного в сине-фиолетовый.

Массовую долю кадмия, %, рассчитывают по формуле

$$Cd = \frac{0,01124v}{m} \cdot 100,$$

где m — масса раствора кадоксена, г; v — объем раствора трилона Б концентрацией 0,1 моль/дм^3, израсходованного на титрование, см^3; 0,01124 — масса кадмия, соответствующая 1 см^3 раствора трилона и концентрацией 0,1 моль/дм^3.

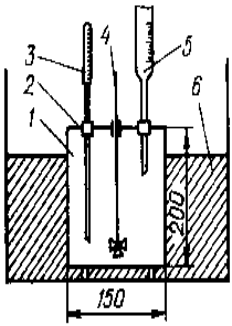


Рис. 3.9. Установка для приготовлении растворителей — кадоксена и ЖВНК

При получении раствора кадоксена с отличающимся содержанием кадмия от необходимых пределов проводят его корректировку. При пониженном количестве кадмия раствор кадоксена охлаждают до 3°С и добавляют необходимое количество оксида кадмия. При повышенном количестве кадмия раствор кадоксена оставляют при комнатной температуре до выпадения его избытка в виде осадка гидроксида кадмия. Отстоявшийся раствор декантируют и снова повторяют анализ. Готовый раствор кадоксена хранят при комнатной температуре.

Примечания:

1. Для приготовления буферного раствора в колбу вместимостью I $дм^3$ помещают 70,0 г хлорида аммония, 570 $см^3$ 25%-ного водного аммиака и доливают до метки дистиллированной водой.

2. Индикатор хромоген черный ЕТ-00 готовится смешиванием в ступке 1 части хромогена черного и 200 частей хлорида натрия.

3.5.6. Определение средней степени полимеризации целлюлозы в ЖВНК

Для определения характеристической вязкости и средней степени полимеризации целлюлозы в научно-исследовательской практике нашло широкое применение комплексное соединение гексанатрий тристартрат железа (III), или так называемый железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК), представляющий собой комплекс железа с тартратом натрия в растворе гидроксида натрия.

Первоначально ЖВНК был получен Джайме растворением свежеосажденного гидроксида железа(III) в водном растворе тартрата натрия с последующим добавлением избытка гидроксида натрия для уменьшения возможного гидролитического разложения образующегося комплекса. Общая концентрация твердых веществ в растворе составляла 390...400 г/$дм^3$ при следующем соотношении: $Fe(NO_3)_3$ 0,43...0,52 моль/$дм^3$, $Na_2C_4H_4O_6$ 0,9 и NaOH 1,25...2,75 моль/$дм^3$. Позднее Валтасаари предложила более простую методику получения ЖВНК в одну стадию и с более точным составом. Общая концентрация твердых веществ в нем составляла 347 г/$дм^3$ при соотношении исходных компонентов: $Fe(NO_3)_3$ 0,3 моль/$дм^3$, $Na_2C_4H_4O_6$ 0,9 и NaOH 2,4 моль/$дм^3$.

Раствор ЖВНК может быть также получен из готового кристаллического комплекса с добавкой тартрата натрия и

гидроксида натрия. Этот раствор рекомендован для использования в международном стандарте.

Растворы комплекса, содержащие нитрат железа в качестве
источника ионов железа, чувствительны к действию кислорода воздуха. При замене нитрата железа хлоридом железа растворы ЖВНК становятся устойчивыми к кислороду.

Растворимость целлюлозы в растворе ЖВНК зависит от температуры, содержания гидроксида натрия, морфологической и надмолекулярной структуры целлюлозы. С повышением температуры растворимость целлюлозы в ЖВНК значительно снижается. Поэтому для полного растворения целлюлозы необходимо проводить процесс растворения при температуре не выше 6°С. При повышении концентрации гидроксида натрия растворимость древесной целлюлозы в ЖВНК резко снижается, а растворимость гидрат-целлюлозы, регенерированной и мерсеризованной, а также хлопковой целлюлозы возрастает. Отмечено также, что различия в морфологической и надмолекулярной структуре образцов целлюлозы значительно сильнее сказываются на растворении в ЖВНК, чем на растворимость в куоксаме и куоксене.

Преимуществом растворов целлюлозы в ЖВНК перед медно-аммиачными является достаточно высокая их устойчивость к окислительному воздействию даже при сравнительно продолжительном хранении. При правильном подборе условий растворения в ЖВНК могут быть растворены и высокомолекулярные препараты целлюлозы. Благодаря более светлой окраске (светло-зеленой) железовиннонатриевого комплекса возможна достаточно точная визуальная оценка растворов целлюлозы.

В СССР разработан ГОСТ 25438—82 на метод определения характеристической вязкости железовиннонатриевого раствора целлюлозы для химической переработки, соответствующий Международному стандарту МС ИСО 5351/2—81. Он основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра разбавленного раствора целлюлозы и растворителя.

Методика анализа (в соответствии с ГОСТ 25438—82). Для определения характеристической вязкости целлюлозы применяют раствор ЖВНК, содержащий в 1 $дм^3$ 217,09 г тартрата натрия, 81,09 г хлорида железа(III) и 96,0 г гидроксида натрия. Определение вязкости осуществляют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной 0,03 $мм^2/с^2$ (см. рис. 3.6). Подготовку проб целлюлозы проводят по методике, описанной в 3.5.2. Массу навески воздушно-сухой целлюлозы для приготовления раствора целлюлозы рассчитывают по формуле, представленной на с. 249. Концентрацию раствора целлюлозы выбирают так, чтобы удельная вязкость раствора была в преде-

лах 0,1...0,5: при предполагаемой характеристической вязкости

[η] до 500 $см^3/г$ — $0,4 \cdot 10^{-3}$ $г/см^3$, при [η] от 500 до 1000 $см^3/г$ — $0,3 \cdot 10^{-3}$ $г/см^3$ и при [η] свыше 1000 $см^3/г$ $0,2 \cdot 10^{-3}$ $г/см^3$.

Навеску воздушно-сухой целлюлозы и 9...12 стеклянных шариков помещают в стеклянную (или полиэтиленовую) банку. Из бюретки заливают в банку раствор ЖВНК при температуре (20,0±0,2)°С в объеме, принятом для расчета массы навески (30...40 $см^3$). Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для взбалтывания. Перемешивание в аппарате проводят при комнатной температуре до полного растворения сульфитной и сульфатной вискозной и сульфатной предгидролизной кордной целлюлозы горячего облагораживания в течение 30...60 мин, а сульфитной ацетатной— 120...180 мин. При приготовлении растворов сульфатной предгидролизной кордной целлюлозы холодного облагораживания и хлопковой целлюлозы содержимое банки перемешивают в аппарате при комнатной температуре в течение 40 мин, затем банку выдерживают в холодильнике при температуре 2...4°С в течение 8 ч, а затем в морозильной камере при температуре — 8...— 12°С в течение 4...5 ч, периодически встряхивая вручную. Полноту растворения во всех случаях устанавливают визуально путем просмотра банки в проходящем свете. После растворения раствор целлюлозы фильтруют через стеклянный фильтр, переливают в банку, закрывают пробкой и помещают в термостат с температурой (20±0,2)°С. Термостатирование проводят в течение 20 мин в случае растворения целлюлозы при комнатной температуре и 40 мин в случае растворения при пониженной температуре.

Банку вынимают из термостата, открывают и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой и измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра t. Таким же образом измеряют время истечения растворителя t_0. По окончании испытания вискозиметр, банки и стеклянные шарики промывают водой, 10%-ной HCI и дистиллированной водой.

Удельную вязкость $h_{уд}$ рассчитывают по формуле (3.8), а характеристическую вязкость [η], $см^3 \cdot г^{-1}$, по формуле

Шульца — Блашке — см. формулу (3.13), принимая константу
k''' для растворов целлюлозы в ЖВНК равной 0,33.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 5% среднего арифметического значения.

Определение средней степени полимеризации целлюлозы. Следует отметить, что исследования молекулярных параметров целлюлозы в ЖВНК с привлечением абсолютных методов до сих пор сравнительно малочисленны, и в связи с этим стандартизированные методы определения степени полимеризации целлюлозы в ЖВНК отсутствуют.

Для расчета $\overline{P}$ по характеристической вязкости можно рекомендовать уравнение Марка — Куна — Хаувинка — см. уравнение (3.14). При выражении характеристической вязкости в $см^3/г$ можно использовать уравнение

$$[\eta] = 2,74\overline{P}^{0,775}$$

для которого константы К и а были определены Валтасаари на образцах целлюлозы с использованием для определения их средней степени полимеризации методом светорассеяния при температуре 25°С. Это уравнение наиболее применимо для целлюлоз с СП > 1000. Для расчета степени полимеризации целлюлозы с СП <С 1000 рекомендуется использовать уравнение

$$[\eta] = 0,51\overline{P}.$$

Приготовление раствора железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК). Раствор ЖВНК, содержащий в 1 $дм^3$ 217,09 г дигидрата тартрата натрия, 81,09 г хлорида железа (Ш) и 96,0 г гидроксида натрия готовят на установке (см. рис. 3.9), описанной на с. 263,

Приготовление раствора ЖВНК. В сосуд установки помешают 217,09 г дигидрата тартрата натрия и 530 $см^3$ дистиллированной воды, включают мешалку и растворяют тартрат натрия при комнатной температуре в течение 15.. .20 мин, В отдельном стакане вместимостью 200 $см^3$ растворяют в 30 $см^3$ дистиллированной воды 81,09 г хлорида железа (III) (массу навески хлорида железа берут с учетом его содержания в препарате) и переносят при перемешивании в реакционный сосуд через воронку, ополаскивая стакан и воронку 20 $см^3$ воды. Содержимое сосуда охлаждают до температуры ниже 15°С. В стакане на 500 $см^3$ растворяют 96,0 г гидроксида натрия в 180 $см^3$ дистиллированной воды и охлаждают до температуры ниже 15°С. Примерно третью часть раствора гидроксида натрия осторожно, по каплям из делительной воронки вводят в реакционный сосуд. Необходимо следить, чтобы температура раствора не поднималась выше 15°С. Оставшуюся часть раствора гидроксида натрия добавляют в течение 3...5 мин при температуре не выше 20°С. Воронку споласкивают 10...15 $см^3$ воды. По окончании введения реагентов перемешивание раствора продолжают в течение 10...15 мин. Переносят раствор в мерную колбу на 1 $дм^3$, споласкивают сосуд водой и

доводят объем до метки при температуре 20°С и быстром перемешивании
вручную для предотвращения гидролиза. Полученный раствор фильтруют через

стеклянный фильтр. Раствор должен быть светло зеленого цвета, прозрачный.

Определение массовой доли хлорида железа(Ш). Массовая доля хлорида железа(Ш) в препарате может быть определена одним из двух приведенных способов.

1-й способ. Навеску препарата массой около 0,8 г помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Прибавляют 10 $см^3$ 10%-ного раствора HCl и 15 $см^3$ 20%-ного раствора KI, быстро закрывают колбу пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. По истечении этого времени пробку смывают водой, доводят объем раствора водой до 100 $см^3$ и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/$дм^3$, прибавляя в конце титрования около 1 $см^3$ 0,5%-ного раствора крахмала. Параллельно проводят титрование контрольной пробы без навески хлорида железа.

Массовую долю хлорида железа(Ш), %, рассчитывают по формуле

$$Fe = \frac{(v - v_1)0,02703}{m} \cdot 100,$$

где v — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, $см^3$; v_1,— объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, $см^3$; m — масса препарата $FeCl_3$, г; 0,02703 — масса хлорида железа, соответствующая I $см^3$ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, г.

2-й способ. Навеску хлорида железа массой около 0,2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды, доводят 10%-ной HCI до pH 2, добавляют 2 $см^3$ раствора индикатора сульфосалициловой кислоты, нагревают до 50°С и титруют раствором трилона Б, концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ до перехода цвета от темно-вишневого в соломенно-желтый. Параллельно проводят титрование контрольной пробы.

Массовую долю хлорида железа (III), %, рассчитывают по формуле

$$Fe = \frac{(v - v_1)0,01355}{m} \cdot 100,$$

где v — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование анализируемого раствора, $см^3$; v_1, — объем раствора трнлона Б, израсходованный на титрование контрольной пробы, $см^3$; m — масса препарата, г; 0,01355 — масса хлорида железа, соответствующая 1 $см^3$ раствора трилона Б концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, г.

3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ

Целлюлоза, как и другие полимеры, представляет собой смесь полимергомологов с различной длиной макромолекул, т. е. неоднородна по молекулярной массе (полидисперсна). Неоднородность целлюлозы по молекулярной массе, как и ее средняя молекулярная масса (средняя СП), во многом определяет

коллоидно-химические и физико- механические свойства целлю-

лозы, ее производных и бумаги. Реакционная способность, степень набухания, растворимость, вязкость растворов, химическая стойкость, механические свойства и т. д. в значительной степени зависят не от средней СП, а от распределения макромолекул целлюлозы по молекулярной массе. Это объясняется тем, что средний показатель СП может быть получен при самой различной комбинации макромолекул неодинаковой длины, в то время как свойства целлюлозы определяются главным образом вкладом макромолекул той или иной СП.

Полидисперсность древесных технических целлюлоз обусловливается- как неоднородностью целлюлозы в природном состоянии, так и значительными изменениями фракционного состава на различных стадиях технологического процесса их получения. Сульфатные целлюлозы, по сравнению с сульфитными, характеризуются большей однородностью по молекулярной массе. В процессе многоступенчатой отбелки, особенно при холодном и холодно-горячем облагораживании, полидисперсность целлюлозы возрастает, по всей вероятности, вследствие реакций окислительной деструкции под действием кислорода воздуха в щелочной среде.. В процессе горячего облагораживания степень полидисперсности целлюлозы уменьшается за счет растворения коротких цепей, главным образом гемицеллюлоз, и относительного увеличения содержания длинных. При предсозревании щелочной целлюлозы в вискозном производстве происходит заметное выравнивание фракционного состава [14].

Вопросу влияния степени полидисперсности на процессы переработки целлюлозы в ее производные и свойства получаемых волокон и пленок в литературе уделено достаточно большое внимание [14]. Отмечено, что для получения искусственных волокон, особенно высоко- и сверхпрочных, необходимо применять целлюлозу с минимальным содержанием низко- и высокомолекулярных фракций. Присутствие в целлюлозе большого числа макромолекул с низкой степенью полимеризации (СП до 200), как уже отмечалось (см. с. 223 и 235), понижает выход искусственных вискозных волокон и пленок, отрицательно сказывается на их механических показателях (понижается прочность на разрыв, сопротивление изгибу, усталостная прочность). Наличие фракций с высокой степенью полимеризации (СП> 1000) приводит к образованию в процессе предсозревания щелочной целлюлозы значительного содержания низкомолекулярных фракций, ухудшению фильтруемости растворов и затруднению их переработки.

При одинаковом значении средней СП более однородные по фракционному составу целлюлозы образуют менее вязкие

прядильные растворы. Это особенно важно при переработке

целлюлоз с повышенной молекулярной массой. Большая однородность по размеру макромолекул также способствует осуществлению высокой вытяжки при формовании и получению вискозного волокна необходимой структуры. Высокая степень полидисперсности целлюлозы оказывает отрицательное влияние на ее переработку в ацетатные волокна и пленки и их свойства. Влияние неоднородности целлюлозы по молекулярной массе на свойства бумаги изучено еще недостаточно.

Таким образом, для полной характеристики целлюлозных материалов, особенно целлюлоз для химической переработки, в дополнение к химическим и физико-химическим показателям, необходимо определять их неоднородность по молекулярной массе (неоднородность по СП), или молекулярно-массовое распределение (ММР).

3.6.1. Методы определения неоднородности целлюлозы по молекулярной массе

Простейшую характеристику неоднородности целлюлозы по молекулярной массе (полидисперсности) дает отношение $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (см. 3.5). Более полно полидисперсность целлюлозы, как смеси линейных полимергомологов можно описать с помощью функций распределения по молекулярным массам — функций ММР (см. 4.5).

Неоднородность по молекулярной массе определяют методами *фракционирования*, т. е. разделения образцов полимеров (целлюлозы) на фракции с молекулярной массой в более или менее узких пределах. Большинство современных методов фракционирования полимеров основаны на зависимости их растворимости от молекулярной массы или на определении тех или иных физических свойств их растворов. Основные методы фракционирования можно отнести к следующим группам: фракционное осаждение, фракционное растворение, турбидиметрическое титрование, термодиффузия, седиментация в ультрацентрифуге и жидкостная хроматография. Последний метод многообразен и включает: хроматографию на колонках с насадкой (которую можно рассматривать как разновидность фракционного растворения), хроматографическую адсорбцию и гель-проникающую хроматографию.

По задачам и принципам фракционирования полимеров по молекулярной массе различают два типа фракционирования: аналитическое и препаративное. Целью *аналитического* фракционирования является определение ММР, при этом от-

дельных фракций не выделяют. При *препаративном* фрак-

ционировании фракции выделяют в виде препаратов, определяют их выход и молекулярную массу или СП. Из полученных данных фракционирования рассчитывают ММР.

К чисто аналитическим методам относят седиментацию в ультрацентрифуге, турбидиметрическое титрование и термодиффузию. К чисто препаративным методам — методы фракционного осаждения и распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Методы фракционного растворения, хроматографической адсорбции и гель-проникающей хроматографии могут быть использованы как в аналитическом варианте, так и в препаративном.

Полидисперсность целлюлозы и ее эфиров, по существу, может быть определена всеми вышеперечисленными методами, но наибольшее практическое применение до настоящего времени нашли методы фракционного осаждения и растворения. Физический принцип этих методов основан на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы или степени полимеризации: с увеличением СП растворимость уменьшается.

При *фракционном осаждении* целлюлозы снижение растворимости может быть достигнуто добавлением к раствору осадителя. Его осуществляют двумя методами: последовательным (ступенчатым) и суммирующим. При *последовательном* осаждении к раствору целлюлозы или ее эфира в подходящем растворителе порциями добавляют осадитель (нерастворитель). Сначала осаждается фракция, обладающая наибольшей молекулярной массой, ее отделяют и к оставшемуся раствору снова добавляют осадитель, в результате осаждается следующая фракция пониженной молекулярной, массы и т. д. Получают ряд фракций, характеризующихся понижающейся степенью полимеризации в определенных узких пределах. Методом *суммирующего* осаждения получают ряд суммарных фракций, в каждой из которых содержатся теоретически макромолекулы с СП от единицы (мономер) до максимального значения для данной фракции. Для этого к ряду одинаковых порций раствора медленно добавляют определенные возрастающие объемы осадителя или постоянные объемы осадителя разного состава. Осажденные фракции отделяют центрифугированием, а из полученных надосадочных жидкостей выделяют соответствующие суммарные фракции, у которых определяют массу и среднюю СП. Метод суммирующего фракционирования обеспечивает минимальное время контакта между растворителем и растворенным веществом. Условия, создающиеся при выделении какой-либо одной фракции, определяются только природой исследуемого образца целлюлозы, а не состоянием

раствора после удаления других фракций. Это увеличивает

воспроизводимость результатов. Однако следует отметить, что методы фракционного осаждения трудоемки и длительны, а выделенные фракции еще обладают достаточно большой полидисперсностью, что оказывает влияние на точность определения их СП и воспроизводимость результатов. При последовательном фракционировании существует, кроме того, опасность неполного осаждения, так как масса полимера, перешедшего в осадок на данной стадии фракционирования, зависит от массы уже выделенных фракций.

Методы *фракционного растворения* основаны на обработке образцов целлюлозы растворителем со все возрастающей растворяющей способностью. При этом сначала растворяется самая низкомолекулярная фракция, а затем в раствор переходят фракции с возрастающей молекулярной массой. Из-за влияния на растворимость надмолекулярной структуры более точные результаты можно получить не последовательным, а суммирующим растворением. Каждая последующая фракция, как и при суммирующем осаждении, включает в себя все предыдущие. Методы фракционного растворения по сравнению с методами осаждения более быстрые и менее трудоемкие, однако менее точные.

Для фракционирования целлюлозы методами фракционного осаждения и растворения были сделаны попытки применить почти все известные растворители целлюлозы. Предлагали фракционирование целлюлозы осуществлять обработкой растворами гидроксида натрия разной концентрации и при разной температуре. Однако этот метод не получил практического применения, так как в растворах щелочи растворимы только фракции целлюлозы с низкой СП, а также происходит сильная окислительная деструкция целлюлозы в присутствии кислорода воздуха. Этот метод нашел применение только для определения устойчивости целлюлозы к растворам гидроксида натрия (см. 3.4.4).

Фракционирование целлюлозы проводилось также последовательным извлечением фракций медно-аммиачными растворами с различной концентрацией меди в растворе. К недостаткам метода можно отнести трудность отделения фильтрата от сильно набухшего нерастворимого остатка целлюлозы, неполное разделение фракций по СП и значительная деструкция целлюлозы кислородом воздуха. Более устойчивы к кислороду растворы целлюлозы в куприэтилендиамине, нашедшем применение для определения вязкости и СП (см. 3.5). В то же время попытки использования этого растворителя для фракционирования целлюлозы не дали положительных результатов

в связи с тем, что растворимость целлюлозы в куприэтилен-

диамине, как было установлено, не зависит от массы меди в растворе. Осаждение же целлюлозы из раствора при прибавлении кислот не позволяет достичь полного разделения фракций, а при использовании в качестве осадителя органических жидкостей происходит деструкция целлюлозы в растворах.

Для определения распределения по молекулярной массе целлюлозы, характеризующейся невысокой средней СП, нашел метод с применением фосфорной кислоты. Разделение целлюлозы на фракции достигается изменением концентрации фосфорной кислоты. К достоинствам этого метода можно отнести быстроту и несложность определения полидисперсности, а также нечувствительность растворенной целлюлозы к кислороду воздуха. Гидролитическое действие фосфорной кислоты на целлюлозу при 20°С незначительно. С повышением температуры реакция гидролиза целлюлозы ускоряется. Понижение температуры увеличивает растворяющую способность кислоты. Поэтому фракционирование целлюлозы фосфорной кислотой необходимо проводить в термостате при постоянной температуре (20°С). На набухание и растворение целлюлозы в растворах фосфорной кислоты значительное влияние оказывает морфологическая и надмолекулярная структура, что снижает точность анализа даже при применении метода суммирующего фракционирования и не позволяет сравнивать между собой данные фракционного состава целлюлоз, полученных в различных условиях варки и отбелки. К недостаткам метода следует отнести и то, что в растворах фосфорной кислоты не растворяются фракции целлюлозы с СП>1200, и поэтому метод не может быть применен для фракционирования высокомолекулярных образцов целлюлозы. Однако метод фракционного растворения целлюлозы в фосфорной кислоте целесообразно использовать для характеристики неоднородности по молекулярной массе образцов целлюлозы со сравнительно небольшой СП, особенно сульфитных целлюлоз.

Для получения более точных результатов ММР фракционирование целлюлозы осуществляют методами последовательного и суммирующего осаждения растворов в кадоксене и ЖВНК. В качестве осадителя используют смеси глицерин-вода, н-пропанол и изопропанол. Преимущество и недостатки этих растворителей подробно рассмотрены в разделах 3.5.5 и 3.5.6.

Большое распространение имеют методы фракционирования не самой целлюлозы, а ее эфиров — тринитратов. Практическое применение в исследовательских работах нашло фракционирование нитратов целлюлозы методом последовательного осаждения из ацетоновых или этилацетатных растворов. Основным

недостатком этого метода является длительность и большая

трудоемкость как при проведении фракционирования, так и при получении нитратов целлюлозы и их анализе. Кроме того, характеристика молекулярно-массового распределения целлюлозы по данным фракционирования ее эфиров правильна только в случае применения для этой цели трехзамещенного, недеструктированного продукта. Более подробно этот метод освещен в литературе [16].

Метод седиментационного анализа целлюлозы в ультрацентрифуге, как и для других полимеров, используется только в научно-исследовательских лабораториях [12]. Этим методом фракционируют нитраты целлюлозы в ацетоне и целлюлозу в кадоксене.

Значительное внимание со стороны исследователей в настоящее время уделяется определению ММР целлюлозы и ее производных методом гель-проникающей хроматографии [12]. Для фракционирования этим методом с одновременным определением СП можно использовать растворы целлюлозы в кадоксене, а в качестве молекулярных сит применять сефадексы (поперечно сшитые декстраны) и биогели (полиакриламиды). Можно также фракционировать тринитраты целлюлозы в тетрагидрофуране на стирогеле (поперечно сшитом стироле). В настоящее время развивается гель-проникающая хроматография с использованием в качестве молекулярных сит стекол с контролируемым размером пор. Так, предложен метод фракционирования нитратов технических целлюлоз на макропористых стеклах в тетрагидрофуране.

Результаты фракционирования целлюлозы любым методом представляют в виде кривых ММР — интегральной и дифференциальной (см. 4.5).

3.6.2. Фракционирование целлюлозы методом последовательного осаждения из растворов в кадоксене

Сущность метода заключается в растворении целлюлозы в кадмийэтилендиаминовом растворе (кадоксене) и последовательном (ступенчатом) осаждении из раствора отдельных фракций путем добавления осадителя 75%-ного пропанола [9, 32]. В основу предлагаемого ниже определения ММР целлюлозы положена методика, разработанная НПО «Химволокно». В зависимости от средней СП образец целлюлозы можно разделить на 9...12 фракций. Для проведения исследования отобранный образец целлюлозы предварительно обессмоливают (см. 3.3.2) и превращают в тонкие отливки (см. 3.1.1)

Целлюлозу растворяют в кадоксене с массовой долей кадмия

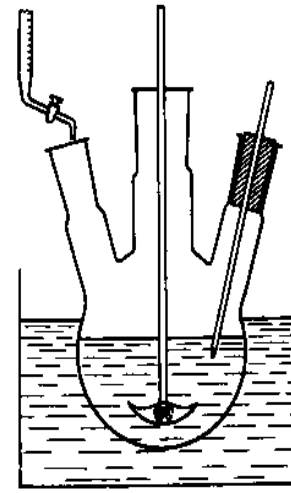


Рис. 3.10. Установка для фракционирования целлюлозы методом осаждения из раствора в кадоксене

(5,5±0,5)%, этилендиамина (28,0± ±0,2)% и содержащем 1,4 моль/дм^3 NaOH.

Методика анализа. Навеску воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы в виде отливок (в пересчете на 2 г абсолютно сухой) помещают в трехгорлую колбу (рис. 3.10), заливают 200 см^3 кадоксена, колбу помещают в термостат с температурой 20°С и перемешивают смесь пропеллерной мешалкой до полного растворения. Затем к раствору добавляют тонкой струйкой 200 см^3 дистиллированной воды при перемешивании в течение 15 мин при 20°С. Осаждение фракций проводят 75%-ным пропанолом, добавляемым из бюретки в колбу. Для фильтрования и промывки фракций используют стеклянные пористые фильтры, предварительно высушенные до постоянной массы. Для фракций 1...5 применяют фильтр класса ПОР 160; для 6...9-й фракций — 100; 10...11-й —40 и для последней фракции — 16.

Выделение первой фракции. В трехгорлую колбу с раствором целлюлозы, помещенную в термостат с температурой 20°С, добавляют осадитель 75%-ный пропанол сначала тонкой струйкой, затем по каплям при непрерывном перемешивании до появления мути (примерно 300 см^3). После этого добавление осадителя прекращают и продолжают перемешивание в течение 15 мин, останавливают мешалку и раствор центрифугируют в течение 10 мин при частоте вращения 48 с$^{-1}$. При центрифугировании раствор следует заливать в стаканы в равных объемах. Из стаканов раствор осторожно сливают в заранее подготовленную (см. ниже) трехгорлую колбу. Осадок в стакане обрабатывают 10%-ной уксусной кислотой при перемешивании стеклянной лопаточкой и тщательно переносят на стеклянный пористый фильтр класса ПОР 160. Для избежания потерь на этот же фильтр сливают уксусную кислоту и промывную воду с оставшимися пленочками после промывки трехгорлой колбы. Промывку колбы после осаждения каждой фракции осуществляют следующим образом: сначала заливают 10%-ный раствор

уксусной кислоты и снимают со стенок образовавшуюся пленку кусочками стекла, брошенными в колбу. Кислоту с пленками

сливают на подготовленный для этой фракции стеклянный пористый фильтр. Затем колбу промывают дистиллированной водой от следов уксусной кислоты и смывают оставшиеся пленочки осажденной целлюлозы. Промывные воды также собирают и переносят на фильтр.

Для осаждения *последующей фракции* раствор в трехгорлой колбе снова помещают в термостат с температурой 20°С и при постоянном перемешивании добавляют осадитель до появления устойчивой мути, выдерживают 15 мин и далее повторяют все операции как и при выделении первой фракции. При выделении второй — пятой фракций обычно расходуется от 5 до 15 $см^3$ осадителя, шестой — восьмой — до 25 $см^3$, девятой — одиннадцатой — до 80 $см^3$

Выделение последней фракции. Колбу с оставшимся раствором (предварительно замеряют его объем) нагревают до 40°С и добавляют к нему ледяную уксусную кислоту из расчета получения 10%-ного раствора. Раствор при этом самопроизвольно нагревается примерно до 60°С и мутнеет. После охлаждения до 20°С раствор центрифугируют. Прозрачный раствор сливают, а к осадку в стаканах добавляют немного воды и снова центрифугируют. Воду сливают через стеклянный пористый фильтр класса ПОР 16 и туда же с помощью воды переносят количественно осадок из стаканов.

Полученные осадки на стеклянных пористых фильтрах промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу, отсасывают и последовательно обрабатывают спиртом, ацетоном и эфиром, выдерживая .каждый раз по 30 мин и отсасывая. Осадки на фильтрах оставляют на воздухе для удаления эфира, затем сушат до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при 50°С и рассчитывают выход каждой выделенной фракции.

Степень полимеризации каждой фракции определяют вискозиметрическим методом в кадоксене по методике, приведенной ранее (см. 3.5.5). Вязкость определяют при концентрации целлюлозы в кадоксене около $2 \cdot 10^{-3}$ $г/см^3$. Затем проводят математическую обработку экспериментальных данных и строят кривые ММР (см. 4.5).

Приготовление и анализ раствора кадоксена. Для определения средней степени полимеризации раствор кадоксена готовят по ранее указанной методике (см. 3.5.5). С целью повышения растворяющей способности при фракционировании раствор кадоксена модифицируют добавлением после насыщения его гидроксидом кадмия 14 $см^3$ 40%-ного раствора NaOH на 1 $дм^3$ кадоксена (из расчета получения концентрации гидроксида натрия 1,4 $моль/дм^3$). Раствор оставляют на 1...2 сут в темном месте для осаждения избытка гидроксида кадмия и декантацией отделяют прозрачный раствор кадоксена от осадка

Плотность получаемого раствора кадоксена должна составлять 1,06...1,09 г/см^3.

Для определения массовой доли кадмия и этилендиамина а растворе
кадоксена с гидроксидом натрия отбирают пипеткой 10 см^3 раствора, вводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой при температуре 20°С.

Определение массовой доли кадмия. Из приготовленного разбавленного раствора отбирают пипеткой 10 см^3 раствора и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 75 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 буферного раствора и на кончике шпателя индикатор хромоген черный. Содержимое колбы титруют раствором трилона Б концентрацией 0,01 моль/дм^3 до перехода цвета от фиолетового в синий.

Массовую долю кадмия, %, рассчитывают по формуле

$$Cd = \frac{b \cdot 0,001124 \cdot 250}{10d \cdot 10} \cdot 100,$$

где b — объем раствора трилона Б концентрацией 0,01 моль/дм^3, израсходованного на титрование 10 см^3 разбавленного раствора кадоксена, см^3;
d — плотность раствора кадоксена, г/см^3; 0,001124 — масса кадмия, соответствующая 1 см^3 раствору трилона Б концентрацией 0,01 моль/дм^3, г.

Определение массовой доли этилендиамина. Из приготовленного разбавленного раствора отбирают пипеткой 5 см^3 и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 45 см^3 дистиллированной воды и титруют раствором серной кислоты концентрацией (1/2 H_2SO_4) 1 моль/дм^3 с индикатором метиловым оранжевым

$$[Cd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3](OH)_2+4H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + 3[(NH_2CH_2CH_2NH_2)H_2SO_4]+ +2H_2O$$

Массовую долю этилендиамина, %, рассчитывают по формуле

$$ЭДА = \frac{E \cdot 0,03}{d \cdot 10} \cdot 100,$$

где d — плотность раствора кадоксена, г/см^3; 0,03 — масса этилендиамина, соответствующая 1 см^3 раствора серной кислоты концентрацией I моль/дм^3, г;
E — расход раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 на реакцию с этилендиамином в 250 см^3 разбавленного раствора кадоксена (соответствующих 10 см^3 исходного кадоксена), см^3

$$E = A - (B + C),$$

где A — расход раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 на титрование общей щелочи в 250 см^3 разбавленного раствора кадоксена, см^3; B — расход раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 на реакцию с гидроксидом кадмия, содержащимся в 250 см^3 разбавленного раствора кадоксена, см^3; C — расход раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 на титрование гидроксида натрия в 250 см^3 разбавленного раствора, кадоксена, см^3

$$C = \frac{14 \cdot 40 \cdot 10 \cdot K}{100 \cdot 1000 \cdot 0,04} \approx 1,4 \cdot K,$$

где К — поправка на титр 40%-ного раствора NaOH, определяемая предварительно титриметрическим методом;

$$A = \frac{a \cdot 250}{5},$$

где а — расход раствора серной кислоты концентрацией I моль/дм^3 на титрование общей щелочи (гидроксида кадмия, этилендиамина и гидроксида натрия), см^3;

$$B = \frac{b \cdot 0,01 \cdot 250 \cdot 2}{10},$$

где b — расход раствора трилона Б концентрацией 0,01 моль/дм^3 на титрование 10 см^3 разбавленного раствора кадоксена, см^3.

3.6.3. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте

Метод основан на способности фосфорной кислоты в зависимости от ее концентрации растворять целлюлозу с различной СП [16]. Зависимость максимальной СП фракций целлюлозы от концентрации фосфорной кислоты установлена эмпирически (табл. 3.6). Массовую долю растворенных фракций целлюлозы определяют титриметрическим методом, основанным на окислении целлюлозы дихроматом калия в кислой среде

$$C_6H_{10}O_5 + 4K_2Cr_2O_7 + 16H_2SO_4 \rightarrow 6CO_2 + 4K_2SO_4 + 4Cr_2(SO_4)_3 + 21H_2O$$

3.6. СОСТАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Фракция	Предельная СП фракции	Массовая доля H_3PO_4, %	Требуемый объем H_3PO_4, см^3				Общий объем раствора в 70%-ной H_3PO_4, см^3
			73,3 %-ной	82,0 %-ной	86,0 %-ной	58,0 %-ной	
I	10	73,3	10,0	-	-	2,8	12,8
II	60	75,0	10,0	2,3	-	5,75	18,05
III	120	76,0	10,0	4,2	-	8,0	22,2
IV	200	77,0	10,0	6,95	-	11,25	28,2
V	300	78,0	10,0	11,0	-	16,1	37,2
VI	420	79,0	10,0	17,9	-	24,0	51,9
			(5,0)	(9,0)	-	(12,0)	(26,0)
VII	600	80,0	10,0	31,6	-	40,3	81,9
			(5,0)	(15,8)	-	(20,2)	(41,0)
VIII	800	81,0	10,0	-	14,1	25,8	49,9
			(5,0)	-	(7,1)	(12,9)	(25,0)
IX	1050	82,0	10,0	-	19,9	35,0	64,9
			(5,0)	-	(10,0)	(17,5)	(32,5)
X	1200	83,0	10,0	-	29,7	50,6	90,3
			(5,0)	-	(14,9)	(25,3)	(45,2)

Избыток дихромата определяют иодометрическим титрова-
нием, при этом протекают следующие реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Методика анализа. Фракционирование ведут в установке (рис. 3.11), состоящей из стеклянного стакана, стеклянной пропеллерной мешалки и трех бюреток вместимостью 25 $см^3$ с боковым краном. Стеклянную мешалку приводят в движение электромотором. Частоту вращения регулируют ЛАТРом и определяют тахометром. Стакан закрывают парафинированной корковой пробкой с отверстиями для мешалки и воронки и помещают в термостат с температурой (20 + 0,1)°С.

Навеску воздушно-сухой обессмоленной целлюлозы (см. 3.2.2) в виде тонких отливок (см. 3.1.1) массой 0,2 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 200 $см^3$. Влажность обессмоленной целлюлозы определяют в отдельной пробе. Для набухания целлюлозы в стакан заливают пипеткой или из бюретки 73,3%-ный раствор фосфорной кислоты в объеме, указанном в табл. 3.6, согласно определяемой фракции. С целью экономии фосфорной кислоты при определении с VI по X фракции можно брать вдвое меньшие массы навесок и объемы кислот (см. табл. 3.6, цифры в скобках). Одновременно с началом добавления кислоты включают мешалку и секундомер. Целлюлозу с раствором кислоты перемешивают в течение 7 мин при частоте вращения 3 $с^{-1}$. Затем из бюретки добавляют по каплям в течение 8 мин 62 или 86%-ный раствор фосфорной кислоты. Объем добавляемой кислоты определяют по табл. 3.6. Образуется раствор кислоты с концентрацией, необходимой для растворения данной суммарной фракции целлюлозы с указанной в таблице максимальной СП. С момента добавления концентрированного раствора кислоты частоту вращения мешалки по-

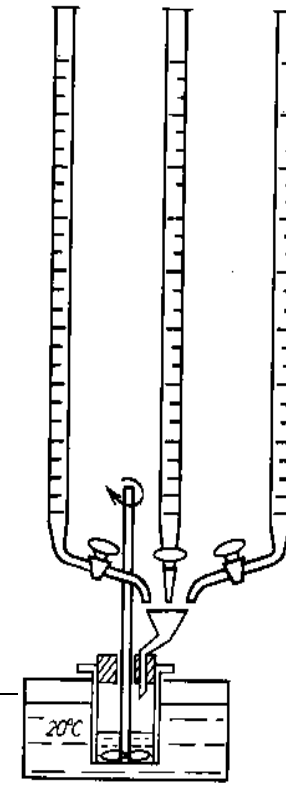


Рис. 3.11. Установка для фракционирования целлюлозы методом растворения в фосфорной кислоте

вышают до 5 $с^{-1}$, так как в ходе растворения целлюлозы увеличивается вязкость раствора. После введения всей кислоты перемешивание продолжают с той же скоростью еще 5 мин. По истечении этого времени массовую долю фосфорной кислоты снижают до 70% введением в стакан по каплям соответствующего объема 58%-ной фосфорной кислоты (см. табл. 3.6), при этом снижается степень набухания нерастворившейся части целлюлозы. Добавку проводят в течение 5 мин с сохранением частоты вращения мешалки (5 $с^{-1}$) и после этого продолжают перемешивание еще 3 мин. Затем мешалку останавливают и содержимое стакана сразу же фильтруют через стеклянный пористый фильтр класса ПОР 160 в пробирку с отсосом или в небольшую колбу Вюрца либо в пробирку, помещенную в отсосную колбу.

Пробирку с раствором целлюлозы в фосфорной кислоте помещают на 5 мин в кипящую водяную баню для гидролиза целлюлозы и образования легкотекучей жидкости. После охлаждения раствора в пробирке до комнатной температуры пипеткой отбирают 5 $см^3$ и переносят в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$. Для окисления продуктов гидролиза целлюлозы в колбу сначала добавляют из бюретки 10 $см^3$ раствора дихромата калия концентрацией (1/3 $K_2Cr_2O_7$) 0,5 моль/$дм^3$ и затем постепенно при помешивании прибавляют мерным цилиндром 35 $см^3$ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,82...1,84 г/$см^3$), смесь при этом сильно разогревается. Через 10 мин раствор охлаждают и добавляют в колбу 200 $см^3$ дистиллированной воды, снова охлаждают под струей холодной проточной воды до комнатной температуры и добавляют 10 $см^3$ 10%-ного раствора иодида калия при перемешивании. Колбу закрывают притертой пробкой или часовым стеклом и ставят в темноту на 5 мин. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией ($Na_2S_2O_3$) 0,1 моль/$дм^3$ до светлого желто-зеленого цвета. Затем в колбу добавляют 1...2 $см^3$ 0,2%-ного раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата до перехода темно-синей окраски в светло-зеленую (цвета «морской волны»).

Параллельно проводят контрольное титрование. Для этого вместо фильтрата берут пипеткой 5 $см^3$ 70%-ного раствора фосфорной кислоты, составленного из растворов кислот в тех же соотношениях, что и для определяемой фракции (см. табл. 3.6). Далее проводят те же операции, что и при рабочем титровании. Рекомендуется провести сначала контрольные титрования, чтобы научиться точнее определять переходы окраски.

Массовую долю расширенной фракции целлюлозы, % к абсолютно сухой навеске, рассчитывают по формуле

$$F = \frac{(b - a) f V}{5g} K_э \cdot 100,$$

где a — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 на титрование 5 см^3 раствора фракции, см^3; b — расход раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3 на титрование контрольной пробы, см^3; f — эмпирический коэффициент, равный для беленых целлюлоз 0,000690 г, для химически чистой целлюлозы (хлопковой) — 0,000675 г; V — общий объем раствора фракции целлюлозы в фосфорной кислоте (см. табл. 3.6), см^3; g — масса навески абсолютно сухой целлюлозы, г; Кэ — коэффициент экстрагирования целлюлозы.

Для получения более точных данных рассчитанный результат умножают на поправочный коэффициент K = 100/(100 — — L — A), где L и A — массовые доли соответственно лигнина и золы в анализируемой целлюлозе, %.

После определения всех 10 фракций строят кривые ММР (см. 4.5.1).

Примечание. При получении труднофильтрующихся растворов фракций (продолжительность фильтрования не должна превышать 5 мин) можно использовать центрифугальное фильтрование. В этом случае стеклянный пористый фильтр (тигель фильтрующий) закладывают вместе с отрезком полиэтиленовой трубки в сухую полиэтиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см^3. Центрифугирование проводят в течение 5 мин при частоте вращения 32 с$^{-1}$

Приготовление растворов фосфорной кислоты. Для фракционирования целлюлозы приготавливают следующие растворы фосфорной кислоты:

Плотность при 20°С, г/см^3	1,703	1,658	1,564	1,410
Массовая доля H_3PO_4,%	86,0±0,1	82,0±0,1	73,3±0,1	58,0±0,1

Растворы готовят разбавлением 86 %-ной фосфорной кислоты. Если кислота более слабая, то ее доводят до необходимой упариванием на песчаной бане в фарфоровой чашке, не допуская перегрева, или добавляют к слабой кислоте чистый оксид фосфора (V) P_2O_5. Техническую фосфорную кислоту для очистки от органических примесей фильтруют через стеклянный пористый фильтр, нагревают до кипения и осторожно по каплям добавляют 30%-ный раствор H_2O_2 до обесцвечивания. Очистку можно произвести и кипячением в течение 6...8 ч с порошком активного угля и многократным фильтрованием через стеклянный фильтр. Плотность раствора фосфорной кислоты

определяют пикнометром при (20±0,2)°С. Растворы фосфорной кислоты

очень гигроскопичны, их хранят в бутылях с хорошо притертыми пробками
и периодически проверяют концентрацию.

Перед фракционированием растворы фосфорной кислоты заливают в бюретки установки и закрывают резиновыми пробками, которые вынимают лишь на период приливания кислоты. По окончании работы остатки кислоты сливают.

Глава 4
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики анализа древесины и технических целлюлоз, изложенные в книге, предусматривают проведение двух параллельных определений с необходимостью соблюдения указанной сходимости результатов. Эти методики используются на производстве при анализе сырья, в пооперационном и приемочном контроле, а также служат решению разнообразных задач эксперимента. Некоторые задачи выходят за пределы точечного определения тех или иных характеристик. Довольно часто возникает необходимость установить их изменение как функцию определенных технологических факторов или с помощью результатов определений дать описание превращений, которые происходят в древесинном веществе в тех или иных условиях. Объем исследования может отличаться от использованного при отработке конкретной методики. В этом случае потребуется обосновать пригодность методики для анализа такого объекта (например, модифицированная древесина, древесина, подвергшаяся биологическому разрушению, химически модифицированная целлюлоза и др.).

Для успешного решения подобных задач необходимо знание основ математической статистики и владение приемами обработки результатов эксперимента. В простых случаях обработку данных можно производить с использованием микрокалькуляторов, в более сложных следует ориентироваться на применение ЭВМ.

4.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОЦЕДУРА

Результаты анализа древесины, ее основных компонентов и волокнистых полуфабрикатов целлюлозно-бумажного производства фиксируются в форме информации о качественном и количественном составе объекта. Стадия конечного определения состоит в регистрации аналитического сигнала — результата измерения физической величины, функционально связанной

с массой определяемого компонента, числом молекул, функцио-

нальных групп. Аналитические сигналы регистрируются визуально (например, масса вещества, объем титранта, время истечения жидкости из вискозиметра, показания оптической плотности на фотоэлектроколориметре) или самопишущим устройством прибора (спектральные кривые, хроматограммы и др.). Измерения аналитических сигналов могут быть прямые (непосредственные) и косвенные, при которых искомую величину определяют на основании известной ее зависимости от величин, получаемых при прямом измерении (например, определение концентрации вещества в растворе по его оптической плотности).

Целевая процедура в химическом анализе заключается в измерении аналитического сигнала, расчете искомой величины и оценке точности результата. Специфика анализа древесины и технических целлюлоз как метрологической процедуры состоит в следующем:

в анализе древесины стадии конечного определения предшествует сложная стадия разделения основных компонентов, что может сопровождаться их изменениями, в результате материальный баланс может не выполняться;

объектом исследования часто служат многокомпонентные системы, и измерения по этой причине осложнены эффектом взаимного влияния или аддитивного наложения сигналов компонентов;

процедура прямого измерения не свободна от погрешностей (ошибок);

косвенные измерения сами по себе служат дополнительным источником ошибок из-за способа пересчета величины прямого измерения на искомую величину (по градуировочным графикам, через константы и др.).

Погрешность анализа определяется разницей между результатом измерения и истинным значением, если бы удалось его замерить. Погрешности (ошибки) бывают трех видов. *Систематические ошибки* определяют степень правильности анализа. Их выявление, учет и устранение обеспечиваются на стадии разработки методики. *Случайные ошибки* характеризуют воспроизводимость анализа и рассчитываются по теории вероятности. Возможны и *грубые ошибки* (промахи). Результаты, содержащие промахи, должны быть исключены с помощью математических критериев. Систематические погрешности, значения которых точно могут быть определены (так называемые поправки), должны быть учтены. Приборные погрешности (погрешности известного происхождения, но с неизвестным численным значением) должны быть сложены со случайными ошибками по закону сложения погрешностей и

подсчитаны суммарно по соответствующим формулам.

В целом *точность метода* характеризуется суммарным значением случайных и приборных погрешностей, тогда как правильность метода обусловлена исключением ошибок в выборе методики и постановки самого эксперимента.

4.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Термин *данные* относят ко всем символическим продуктам эксперимента. Снятые (записанные) непосредственно прибором или зарегистрированные визуально данные называются необработанными и подлежат обработке — усреднению и оценке вариации значений.

При всех вычислениях с приближенными числами (а именно только приближенные числа получают в эксперименте) следует помнить:

1. Результаты измерений и вычислений должны содержать строго определенное число значащих цифр в соответствии с точностью метода, причем последняя цифра должна быть сомнительной, а предпоследняя достоверной.

2. Отбрасывая неточные цифры, надо пользоваться правилом округления.

3. Если в вычислениях используется какое-либо не очень надежное число, то точность конечного результата не может быть большей, чем точность наименее надежного числа в цепи вычислений. В результатах анализа древесины и целлюлозы используют приближенные числа, обычно имеющие 3 значащие цифры.

4. При сложении и вычитании приближенных чисел нужно в конечном результате сохранять не больше знаков после запятой чем их имеется в наименее достоверном числе.

5. При умножении и делении результат следует округлять до такого числа значащих цифр, сколько их имеет приближенное число (значение) с наименьшим числом значащих цифр. Например: 16,34·2,1=34 (две значащие цифры).

6. В промежуточных результатах всех арифметических действий следует оставлять на одну цифру больше, чем это требуют правила 4 и 5 для конечного результата.

7. При возведении в степень или извлечении корня число значащих цифр сохраняется.

8. Точность измерений одной и той же величины (помещенной в одной графе таблицы) должна быть одинаковой, а различных величин может быть различна и зависит от точности определения.

Среднее арифметическое значение $\overline{y}$, полученное по резуль-

татам испытаний выборки, и среднее квадратическое отклонение

s являются приближенными оценками соответствующих параметров генеральной совокупности — математического ожидания μ и дисперсии σ^2.

$$\mu \approx \bar{y}, \sigma^2 \approx s^2 \qquad (4.1)$$

Рассмотрим смысл и способы расчета $\bar{y}$ и s. *Среднее арифметическое значение* выборки, т. е. ограниченного и равного n числа показателей образцов партии, которая рассматривается как генеральная совокупность всех значений показателей, определяют по формуле

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i, \qquad (4.2)$$

Среднее квадратическое отклонение, квадрат которого называют выборочной дисперсией, или эмпирическим стандартом, характеризует рассеивание (вариацию) изучаемых случайных величин вокруг среднего значения. Формулы для расчета

$$s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2 \qquad (4.3)$$

или

$$s^2 = \frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^{n} y_i)^2}{n}\right] \qquad (4.4)$$

Вычисления по формулам (4.3) и (4.4) равноценны, но последняя обладает меньшей погрешностью округления, поскольку среднее арифметическое не вычисляется.

Кроме того, рассчитывают *ошибку среднего арифметического* m с учетом задаваемой доверительной вероятности P и числа параллельных определений n, используя для этой цели *критерий Стьюдента* (или t-критерий), значения которого приведены в табл. 4.1, где f — число степеней свободы, равное n—1.

Доверительной вероятностью называют вероятность нахождения истинного значения параметра генеральной совокупности μ в некоторых пределах. Эти пределы называют доверительными границами, а образуемый ими интервал — доверительным интервалом

f	P					f	P				
	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99		0,80	0,90	0,95	0,98	0,99
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7	6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
2	1,89	2,92	4,30	6,96	9,92	7	1,42	1,89	2,36	3,00	3,50
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
5	1,48	2,02	2,57	3,36	4,03	10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17

$$\bar{y} - t\frac{s}{\sqrt{n}} \le \mu \le \bar{y} + t\frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (4.5)$$

Тогда ошибка среднего арифметического

$$m = \pm \quad t\frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (4.6)$$

Обычно в научных исследованиях принимают Р в пределах от 0,9 до 0,95. Результат измерения записывают в виде: $\bar{y} \pm m, s$ и n при Р=0,95 (или 0,9). Иногда вместо доверительной вероятности указывают уровень значимости α=1—Р. Возможен второй способ записи, когда указывают только $\bar{y}, s$ и n.

В обоих случаях указание объема выборки n обязательно для возможного последующего сравнения данных.

Для оценки изменчивости измеряемых величин используют *вариационный коэффициент* v, %, или *относительное стандартное отклонение* S_r

$$v = \frac{100s}{\bar{y}}; S_r = \frac{s}{\bar{y}} \qquad (4.7)$$

В качестве дополнительной характеристики выборок малого объема используют разность между крайними значениями вариационного ряда, которую называют *размахом* R.

При обработке данных необходима проверка наличия грубой ошибки, или «выскакивающего» значения $y_•$.
Проверку производят путем сравнения его с остальными результатами измерения. Рассчитывают величины $\bar{y}, s$ и абсолютную разность между средним значением и «выскакивающим», выражают ее в долях s и сравнивают полученное значение t_P со значением критерия Стьюдента (см. табл. 4.1)

$$t_P = \left|\bar{y} - y_{y_•}\right| / s \qquad (4.8)$$

Этот расчет выполняют без учета $y_•$. Если $t_P \ge t$, то с надеж-

ностью вывода, соответствующего заданной доверительной вероятности P, считают, что измерение $y_{\bullet}$, содержит грубую ошибку. Если $t_P<t$, то это само по себе еще не свидетельствует об отсутствии грубой ошибки. Можно говорить лишь об отсутствии оснований для исключения подозреваемого значения. Таким же образом проверяют подозреваемое значение с другого конца вариационного ряда.

Для малой выборки среднее арифметическое существенно зависит от значений крайних членов вариационного ряда, которые как раз и могут быть вызваны грубыми ошибками. Тогда для выявления «выскакивающего» значения используют Q-критерий, для чего рассчитывают

$$Q_P = \left| y_{выс} - y_{n-1} \right| / R \qquad (4.9)$$

где $y_{\bullet n}$ —«выскакивающее» значение; y_{n-1} — значение результата, соседнего с $y_{\bullet n}$ в вариационном ряду; R — размах выборки.

Если расчетное значение Q_P превосходит табличное Q (табл. 4.2), то результат $y_{\bullet n}$ отклоняется и его следует исключить. Также проверяют и при достаточности оснований исключают другой крайний член ряда. Обоснованное решение исключить одно заметно отклоняющееся значение из группы в три-четыре определения можно принять лишь после определения неслучайной причины ошибки. Для группы из пяти и более определений лучше исключить наибольшее и наименьшее значение, чем какое-то одно. В целом нельзя исключать интуитивно сомнительный результат. Эксперимент необходимо повторить с тем, чтобы принять статистически обоснованное решение об исключении или сохранении результата. В противном случае лучше оставить сомнительное значение.

Если проводится серия точечных определений, то решение о достаточности определений принимается с учетом всех данных, что обусловлено спецификой расчета и тем обстоятельством, что исследователь, как правило, стремится минимизировать объем эксперимента. При этом решение принимают на основании оценки воспроизводимости.

4.2. ЗНАЧЕНИЯ Q-КРИТЕРИЯ

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	5	0,48	0,56	0,70
3	0,68	0,77	0,89	6	0,43	0,51	0,64
4	0,56	0,64	0,76				

Оценка воспроизводимости опытов имеет определяющее значение, поскольку приводит к решению проводить эксперимент или к решению изменить приборную схему, воспользовавшись для этого более чувствительными измерительными приборами или более точными методами измерений. Не исключен вариант, когда из-за невозможности добиться требуемой точности придется отказаться от проведения этого эксперимента.

Рассмотрим порядок *проверки воспроизводимости* опытов. Проводят несколько (обычно 2...4) серий параллельных опытов в области изменения влияющих факторов. Результаты сводят в таблицу (табл. 4.3).

4.3. ПЛАН ПРОВЕРКИ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ОПЫТОВ

Номер серии опытов	Результаты	K параллельных опытов			$\overline{y}_k$	s_k^2
1	y_{11}	y_{12}	…	y_{1k}	$\overline{y}_1$	s_1^2
2	y_{21}	y_{22}	…	y_{2k}	$\overline{y}_2$	s_2^2
…	…	…	…	…	…	…
N	y_{N1}	y_{N2}	…	y_{Nk}	$\overline{y}_N$	S_N^2

Обычно для проверки воспроизводимости используют те же данные, получение которых требуется в связи с задачей эксперимента. Например, изучают влияние температуры варки на массовую долю целлюлозы y в волокнистом полуфабрикате. Номер серии опытов в таблице соответствует определениям целлюлозы, проведенным на образцах, полученных при возрастающих значениях температуры. Среднее значение $\overline{y}$ и выборочную дисперсию s^2 рассчитывают по формулам (4.2) и (4.3). По найденным значениям рассчитывают *критерий Кохрена*, в числителе берут максимальную из найденных оценок дисперсий, а в знаменателе — их сумму

$$G_p = \frac{\max s_i^2}{\sum_{i=1}^{n} s_i^2} \qquad (4.10)$$

Полученное значение сравнивают с G, приведенным в табл 4.4, где N — общее число оценок дисперсий, f — число степеней свободы, причем f = k—1

Если Gp≤G, то опыты считаются воспроизводимыми, а дисперсии однородными. В противном случае эксперимент

следует прекратить или изменить условия его проведения.

4.4. Значения критерия Кохрена

N	f=k-1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P=0,90								
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8988	0,8823
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335	0,7107
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,7661	0,6410	0,6129	0,5897
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259	0,5037
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608	0,4401
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105	0,3911
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704	0,3522
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378	0,3207
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106	0,2945
P=0,95								
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877	0,853	0,833	0,816
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653	0,633
4	0,907	0,768	0,684	0,629	0,590	0,560	0,537	0,518
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,507	0,478	0,456	0,439
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445	0,418	0,398	0,382
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397	0,373	0,354	0,338
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360	0,336	0,319	0,304
9	0,639	0,478	0,403	0,358	0,329	0,307	0,290	0,277
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303	0,282	0,267	0,254

Оценки однородных дисперсий можно усреднить и получить оценку дисперсии воспроизводимости

$$s^2_{воспр} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{n} s_i^2 \qquad (4.11)$$

с которой связано число степеней свободы f = N(k—1).

Таким образом, по критерию Кохрена делается вывод о воспроизводимости эксперимента, а величина $s^2_{воспр}$, характеризует погрешность эксперимента в целом.

Простое увеличение числа серий опытов N увеличит знаменатель в формуле для расчета критерия Кохрена и, казалось бы, тем самым будет достигнуто условие $G_P \le G$. Однако табличное значение G также изменится как зависящее от N. Следовательно, воспроизводимость должна достигаться выявлением и устранением источников нестабильности эксперимента, повышением числа параллельных опытов k.

4.3. ПРОВЕРКА СТАТИСТИЧЕСКИХ ГИПОТЕЗ

Статистическая гипотеза есть некоторое предположение относительно свойств совокупности, сделанное на основе выборки. Проверка гипотезы — это правило, по которому гипотеза принимается или отвергается.

Оценку значимости различия выборочных средних $\bar{y}_1$ и $\bar{y}_2$ (или средних арифметических значений) производят по t-критерию. Находят

$$t_p = \frac{\left|\bar{y}_1 - \bar{y}_2\right|}{s\sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \qquad (4.12)$$

s рассчитывают по формуле

$$s^2 = \frac{s_1^2 f_1 + s_2^2 f_2}{f_1 + f_2} \qquad (4.13)$$

где s_1^2 и s_2^2 — однородные выборочные дисперсии, f_1 и f_2 — число степеней свободы первой и второй выборки (f = n—1).

Задаются доверительной вероятностью вывода P и по табл. 4.1 находят значение критерия Стьюдента для $f = n_1+n_2—2$. Если $t_P > t$, то расхождение средних значений $\bar{y}_1$ и $\bar{y}_2$ можно считать значимым с надежностью вывода P. Если $t_P \le t$ расхождение случайно.

Например, при анализе древесины сосны обыкновенной

(Pinus sylvestris), взятой но правилам отбора образцов и подготовки проб для оценки лесонасаждения как сырьевой базы в Ленинградской области (индекс проб «л») и в Красноярском крае (индекс проб «к») определяли массовую долю лигнина сернокислотным методом. Полученные результаты сведены в табл. 4.5.

Вначале необходимо проверить, нет ли грубых промахов, допущенных в процессе анализа. Кроме наблюдения за выполнением условий анализа и измерения результата, следует воспользоваться расчетом по формуле (4.9), который показал, что с .вероятностью P = 0,95 «выскакивающих» значений нет. Расчетом по формулам (4.2) и (4.3) получили: $\overline{y}_л$ = 21,3% и $s_л^2 = 0,244; \overline{y}_к = 24,7\%$ и $s_к^2 = 0,232$

Выдвигаем *нуль-гипотезу*, что $\overline{y}_л$ и $\overline{y}_к$ являются оценками одного и того же математического ожидания, т. е. массовая доля лигнина в древесине не зависит от того, произрастали ли модельные деревья в Ленинградской области или в Красноярском крае. Тогда $t_P \le t$ и расхождение между средними арифметическими является случайным. Находим по формулам (4.13) и (4.12)

$$s^2 = \frac{0,244 \cdot 5 + 0,232 \cdot 5}{5 + 5} = 0,238; t_P = \frac{|21,3 - 24,7|}{0,238\sqrt{1|5 + 1|5}} = 5,38$$

По табл. 4.1. находим значение критерия Стьюдента (при f = 6 + 6 — 2) t = 2,23. Тогда t_P оказывается больше t табличного при P=0,95. Это означает, что гипотезу о равенстве $\overline{y}_K$ и $\overline{y}_л$ необходимо отвергнуть. Следовательно (поскольку $t_P > t$), расхождение в значениях является значимым с надежностью вывода 0,95. Из табл. 4.1 также следует, что надежность вывода сохраняется и при P = 0,99, т. е. из каждых 100 анализируемых деревьев, произрастающих в Красноярском

4.5. ОБРАБОТКА ДАННЫХ ПО ДОЛЕ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ

$y_{лi}$	$\overline{y}_л - y_{лi}$	$(y_{лi} - \overline{y}_л)_2$	$\overline{y}_{ki}$	$\overline{y}_k - y_{ki}$	$(y_{ki} - \overline{y}_k)^2$
20,7	+0,6	0,36	25,2	-0,6	0,36
21,4	-0,1	0,01	24,4	+0,3	0,06
21,7	-0,4	0,16	25,0	-0,3	0,09
21,1	+0,2	0,04	24,5	+0,2	0,04
22,0	-0,7	0,49	24,0	+0,7	0,49
21,9	+0,4	0,16	25,0	-0,3	0,09
Σ=127,8		Σ=1,22	Σ=172,9		Σ=1,16

крае, 99 деревьев будут в составе древесины иметь лигнина больше, чем соответственно деревья Ленинградской области, произрастающие в месте отбора образцов.

Подобным же образом было установлено достоверное расхождение при определении целлюлозы (39,6 или 44,1%), тогда как массовая доля золы оказалась одинаковой (0,20%).

Сопоставление экспериментальных данных возможно только тогда, когда их дисперсии являются однородными. В приведенном примере однородность дисперсий не требовалась, поскольку их оценки практически оказались одинаковыми. Во всех случаях дисперсии следует сравнивать по статистическому критерию. Таким критерием является *критерий Фишера* (F-критерий). Рассчитывают

$$F_p = s_1^2 / s_2^2 \qquad (4.14)$$

В числителе записывается большее значение из двух сравниваемых оценок дисперсий. Расчетное значение сравнивают с табличным (табл. 4.6). Если $F_P<F$, то с доверительной вероятностью 0,95 или 0,90 принимают, что выборочные дисперсии однородны. Этот прием используется для проверки гипотез о сравнительности экспериментальных результатов с точки зрения их воспроизводимости, о сходимости результатов анализа, о воспроизводимости результатов анализа на разных уровнях

4.6. ЗНАЧЕНИЯ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА

f_2 (для знаменателя)	f_1 (для числителя)							
	1	2	3	4	5	6	12	∞
P=0,90								
1	39,9	49,5	53,6	55,8	5,7	58,2		
2	8,5	9,0	9,2	9,2	9,3	9,3		
3	5,5	5,5	5,4	5,3	5,3	5,2		
4	4,5	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0		
5	4,1	3,8	3,6	3,5	3,5	3,4		
6	3,8	3,5	3,3	3,2	3,1	3,0		
P=0,95								
1	164	199	216	225	230	234	245	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,9
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	2,9
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,0

массовой доли определяемого компонента, а также для сравнения двух модификаций метода. Если при сравнении модифицированного варианта метода с базовым окажется, что дисперсии по критерию Фишера однородны, то это значит, что модифицированный вариант не характеризуется достоверным повышением точности определения.

Анализ однородности дисперсий является обязательным, если, например, возникает необходимость оценить достоверность повышения выхода целлюлозы при варке по двум методам. В этом случае гипотезу о значимости различия двух средних арифметических значений производят по формуле (4.12) с предварительной проверкой однородности дисперсий по формуле (4.14).

Сравнение но критерию Фишера пригодно для сравнения литературных данных, если они содержат кроме $\overline{y}$, также и s, а выводы сделаны без проверки однородности дисперсий. Такой же прием применим и к сравнению результатов, полученных в одной лаборатории, но различными исполнителями или в разное время.

При изменении методики в связи с особенностями объекта исследования необходимо дать оценку воспроизводимости на основании серии парных определений, варьируя специфику объекта на нескольких уровнях. Пусть $d_i = c_{1i} — c_{2i}$ есть мера рассеяния попарных результатов c_1 и c_2. Исследуют нуль-гипотезу: $\overline{d} = 0$. Оказывается, что среднее значение разности для всех выполненных определений близко, но не равно нулю. Значимо ли это отличие? Поскольку результаты являются параллельными, то дисперсию воспроизводимости вычисляют по n парным измерениям

$$s^2 = \sum_{i=1}^{n} d_i^2 / 2n \qquad (4.15)$$

Тогда оценку значимости отличия производят по критерию Стьюдента, для чего рассчитывают

$$t_P = \overline{d}\sqrt{n} / \sqrt{2s^2} \qquad (4.16)$$

при числе степеней свободы f = n—1.

Принятие нуль-гипотезы ($t_p<t$) означает, что парные определения дают сходимые результаты. Если нуль-гипотеза отвергается ($t_p>t$). то различие между результатами серии парных определений является значимым. Тогда изменение методики для специфического объекта оказалось оправданным.

В статистических задачах, решаемых в заводских лабораториях, по результатам химического анализа (например, определения альфа-целлюлозы в целлюлозе для химической переработки, вязкости медно-аммиачных растворов целлюлозы, жесткости по перманганатному числу и т. д.) дают оценку соответствия всей партии продукции требованиям стандарта. Наиболее распространен план однократной выборки. Стандартом определен объем выборки n единиц продукции для испытания, а также приемочное число с — допустимое число бракуемых единиц. Если результаты испытаний не удовлетворяют требованиям в случаях равных или меньших с, партия принимается, в случаях больших с — бракуется (в отдельных случаях в соответствии с требованием стандарта с должно быть равно 0). При таком плане возможны ошибки: может быть забракована хорошая партия или принята плохая партия — соответственно ошибки первого и второго рода. По другому плану стандарт предусматривает дополнительные испытания с числом определений 2 n. Если и в этом случае брак превысит с — партия бракуется целиком.

Используют также методику определения относительной доли дефектной продукции, или процента вероятного брака. Если контролируемые показатели подчиняются нормальному распределению, то задача сводится к нахождению среднего арифметического $\overline{y}$ и выборочной дисперсии s^2 и их сравнению со значением показателя $\overline{y}_{ст}$, регламентируемым стандартом.

На рис. 4.1 приведены три варианта кривых нормального распределения, построенных по результатам анализа. Рассматривается условие $\overline{y} \geq y_{ст}$. Вариант 1 не имеет брака. Вариант 2, несмотря на то, что $y_1=y_2$, содержит определенную долю дефектной продукции, обозначенную заштрихованным участком площади под кривой. Его можно находить по таблице площади под кривой нормального распределения. Для удобства результат выражают в процентах, умножив табличные значения на 100. Относительную долю дефектной продукции Б (брак) можно найти также по показателю качества, который рассчитывают по формуле

$$П_к = \frac{\left|\overline{y} - y_{ст}\right|}{s}$$

По значениям $П_k$ находят значения брака, которые приведены в табл. 4.7. Таблица составлена на основании статистической таблицы площади под кривой нормального распределения, содержащей решение интеграла вероятности Ф(t), с округ-

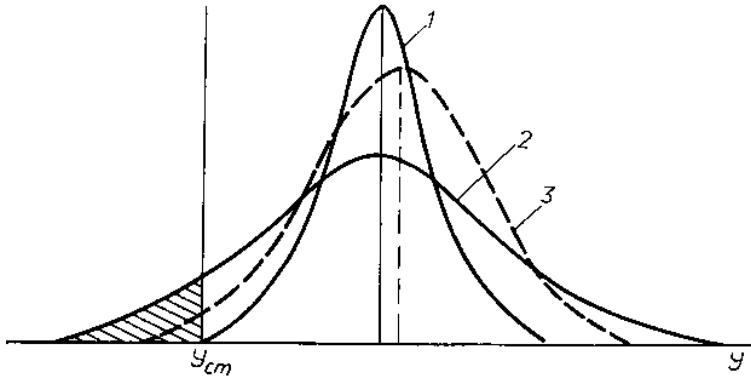


Рис. 4.1. Кривые нормального распределения, построенные по данным испытаний выборок из трех партий и требованиям стандарта усг

4.7. ДОЛЯ ДЕФЕКТНОЙ ПРОДУКЦИИ. %

Пк	Б	Пк	Б	Пк	Б	Пк	Б
0	50,0	0,5	30,8	1,0	15,9	1,5	6,7
0,1	46,0	0,6	27,4	1,1	13,6	1,7	4,7
0,2	42,1	0,7	24,2	1,2	11,5	1,9	2,9
0,3	38,2	0,8	21,2	1,3	9,7	2,1	1,8
0,4	34,5	0,9	18,4	1,4	8,1	2,3	1,1

лением до трех значащих цифр и с переводом результата в проценты.

При доле дефектной продукции более 50% расчет лишен смысла. Несмотря на то, что $\overline{y}_3 > \overline{y}_1$, партия 3 хуже партии 1, поскольку она имеет дефектную продукцию, Подобный расчет можно использовать для установления сортности продукции в зависимости от показателя качества, В стандартах содержатся ограничения типа «не более» (например, для не удаленных полностью примесей). В этой связи разность в формуле 4.17 берут по абсолютному значению. Табл. 4.7 допускает интерполяцию значений.

Пример расчета. По ГОСТ 5982—84 в сульфитной вискозной целлюлозе массовая доля альфа-целлюлозы должна быть не менее 92,0% (первый сорт) и 90% (второй сорт). При анализе продукции получены следующие результаты, %: 92,1; 92,4; 92,0; 92,0; 92,2; 92,5. Выполнены три определения в разных партиях, подлежащих объединению, при двух параллельных

в той последовательности, КУК указано в записи. Расхождение между соответствующими параллельными не превышало 0,3%, что соответствует требованиям стандарта. Необходимо оценить, вся ли продукция соответствует стандарту. При расчете найдено: $\overline{y}$ = 92,2,%; s^2 = 0,044; s = 0,21%. Тогда при оценке качества целлюлозы по первому сорту:

$$П_к = \frac{|192,2 - 92,0|}{0,21} = 0,95$$

Доля дефектной продукции по табл. 4.7 составляет 17,2%, несмотря на то, что среднее арифметическое и каждое частное значение из шести определений удовлетворяют стандарту на первый сорт.

4.4. ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ

Графики изображают функциональные зависимости на координатной плоскости. Графическое представление результатов эксперимента получило широкое распространение благодаря наглядности, простоте обработки данных, возможности их интерпретации. Графики используют для быстрого нахождения значений функции по значениям аргумента и для установления самого вида функции с помощью эмпирических уравнений. Графический метод применяется не только для представления детерминированных, но также и для случайных явлений. Графический анализ данных предполагает исключение резко отклоняющихся значений, нормирование данных, построение наилучшей прямой, построение удобных графиков и другие процедуры.

Процедура *нормирования* заключается в приведении экспериментальных данных к базе сравнения, принимаемой за единицу (иногда за 100%). В качестве такой базы может быть площадь на графике под кривой функции или под кривой регрессии, площадь гистограммы или хроматограммы. Процедура -нормирования заключается в нахождении площади отдельных пиков или столбцов и их суммировании с нахождением общей площади. Эта общая площадь принимается за единицу, а долю площади, принадлежащей каждому отдельному пику, находят в пропорции от единицы. Примером может служить обработка хроматограмм при анализе гидролизатов методом газо-жидкостной хроматографии (см. 2.8.8). При фракционировании целлюлозы методом суммирующего осаждения или растворения за базу принимают общую сумму фракций, которая приравнивается к единице. Для удобства пользования обычно ее значение увеличивают в 100 раз, т. е. переводят в проценты (см. 4.5).

Точечные данные перед нанесением на график обрабатывают с целью нахождения среднего арифметического $\bar{y}$ и доверительного интервала. Поскольку в большинстве случаев погрешности значений функции больше погрешностей аргумента, то наносят только $\bar{y}$ и погрешности функции, как правило, с доверительной вероятностью 0,95. Если результат получен на двух параллельных определениях, то наносят расхождение между ними. Затем проводят плавную кривую, которая должна лежать в пределах доверительного интервала. Если точка оказывается за его пределами, то это может быть следствием грубой ошибки. Ее можно исключить, воспользовавшись критерием *Шовене*:

Число данных	4	5	6	10	15
Критерий	1,54	1,63	1,73	1,96	2,13

Подозреваемое значение исключают, если отношение максимального отклонения к среднему квадратическому отклонению s превышает критериальное. Пользуются этим приемом только один раз, число точек не менее 4, подозреваемая точка находится в средней части графика. Отклонения крайних точек могут представлять реальный химический или физический смысл. Затем точки соединяют плавной кривой, проводя ее по лекалу. *Наилучшей кривой* называют линию, проходящую через точки таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений точек над линией равнялась соответствующей сумме под линией и была бы минимальной. Этот прием при построении называют *методом наименьших квадратов*, хотя чаще всего кривую проводят «на глаз».

Меньше ошибок построения будет содержаться, если удастся преобразовать кривую линию в прямую *(линеаризация)*. Это достигается во многих случаях применением логарифмической или полулогарифмической сетки. Отметим, что при использовании линейного масштаба все значения на графике отсчитываются с одинаковой абсолютной точностью, а при использовании логарифмического масштаба — с одинаковой относительной точностью.

Результаты определений представляют в аналитической форме путем подбора соответствующих эмпирических уравнений. Не следует стремиться к полному совпадению уравнения с экспериментальными данными, поскольку в этом случае полином будет повторять погрешности эксперимента, а коэффициенты не будут иметь физического или химического смысла. Важно при компактном уравнении не выйти за пределы доверительного интервала.

Для линеаризации степенная функция $y=bx^k$ может быть прологарифмирована. Тогда

$$\log y = \log b + k \log x \qquad (4.18)$$

где b и k — согласующие постоянные.

Функции $y = bx^k$ и $y=b_0+bx^k$ в логарифмической сетке координат являются прямыми линиями, а параметр k равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

Показательные функции $y=be^{kx}$ и $y = b\cdot 10^{kx}$ также могут быть прологарифмированы соответственно $\ln y = \ln b + kx$ и $\lg y = \lg b + kx$. Для получения прямой линии шкала по оси y должна быть логарифмической, а по оси x — линейной. Параметр k равен тангенсу угла наклона прямой, а параметр b — ординате при x = 0.

Гиперболическую функцию

$$y = \frac{x}{a + bx} \qquad (4.19)$$

преобразовывают к линейному виду путем построения зависимостей 1/y от 1/x или x/y от x.

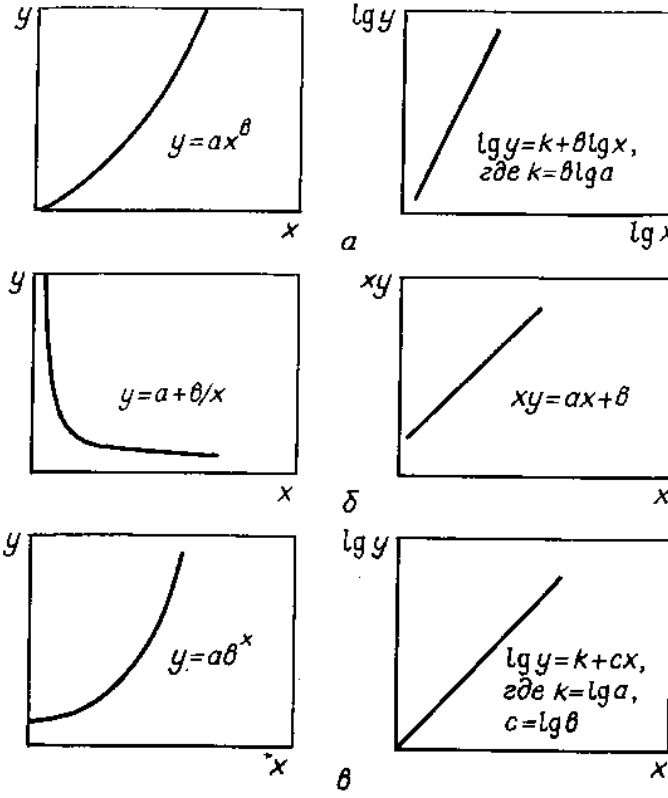
Рис. 4.2 иллюстрирует возможность преобразования кривых в прямые линии. Линеаризация позволяет воспользоваться методом наименьших квадратов при проведении линии, уменьшить зависимость экспериментальных данных от их расположения на измерительной шкале, а также достичь соответствия с теоретическими рассуждениями.

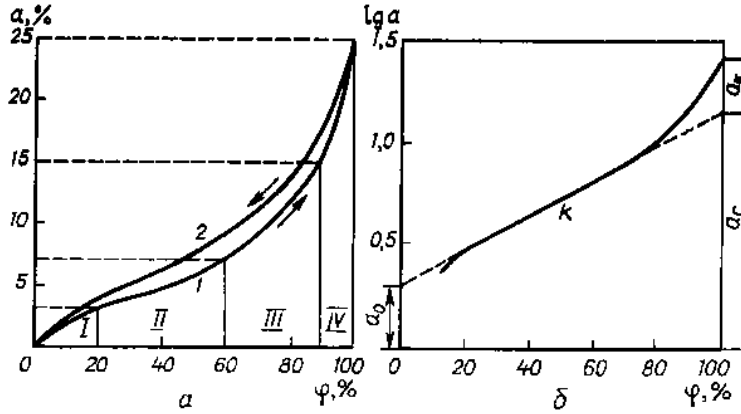
Рассмотрим примеры. Изотерма сорбции гигроскопической воды древесиной имеет S-образную форму и сложна для интерпретации, особенно в отношении установления границ природы взаимодействия древесины с парами воды. Представление изотермы сорбции воды древесиной в полулогарифмических координатах (рис. 4.3) и последующая экстраполяция прямой на φ=100% и φ = 0% позволяют получить истинные значения сорбции воды древесиной (a_c), Абсолютная влажность образца при увлажнении в интервале φ 30... 100% за счет сорбции описывается уравнением

$$\lg a_c = \lg a_0 + k\varphi \qquad (4.20)$$

Рис. 4.2. Линеаризация кривых:
а — степенная функция; б — показательная; в -- гиперболическая

Рис. 4.3. Изотермы сорбции паров воды древесиной (а); то же в полулогарифмических координатах (б)
1 — кривая увлажнения; 2 - кривая сутки


y
y=ax^β
x
lg y
lg y=k+β lg x,
где k=β lg a
lg x
а
y
y=a+β/x
x
xy
xy=ax+β
x
б
y
y=aβ^x
x
lg y
lg y=k+cx,
где k=lg a,
c=lg β
x
в


a,%
25
20
15
10
5
0
20
40
60
80
100
φ,%
1
2
I
II
III
IV
а
lg a
1,5
1,0
0,5
0
20
40
60
80
100
φ,%
k
a_k
a_c
a_0
б

где a_0 (при $\varphi = 0$) — часть воды, энергетически прочно связанная водородными связями; k — тангенс угла наклона прямой. Коэффициент k для древесины разных пород, целлюлоз и различных волокнистых полуфабрикатов характеризуется собственными значениями в зависимости от химического состава. На рисунке также обозначена доля капиллярно-конденсированной воды a_k.

При расчете молекулярной массы по уравнению Марка — Куна — Хаувинка (см. 3.5.3)

$$[\eta] = KM^a$$

константы К. и а находят используя логарифмическую форму уравнения

$$\log[\eta] = \log K + a \log M$$

Это уравнение представляет собой уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой равен а, отсекаемый по оси ординат отрезок равен logK.

Линеаризацию показательной функции используют для расчета концентрации вещества, поглощающего видимое или ультрафиолетовое излучение, с помощью градуировочных графиков, построенных по данным фотометрического анализа эталонных растворов на основании закона Бугера — Ламберта — Бера (см. 1.5.1).

Связь случайных величин носит вероятностный характер. Если одинаковому изменению одной случайной величины (x) может соответствовать несколько разных значений другой случайной величины (y), то такая связь называется *корреляцией*. Наиболее простой случай статистической связи представляет линейная корреляция двух факторов (парная корреляция). Наглядное представление о такой связи дает рис. 4.4, на котором обнаруживается довольно тесная корреляция, свидетельствующая о том, что в значительной степени изменение жесткости целлюлозы (y) обусловлено влиянием расхода активной щелочи (x).

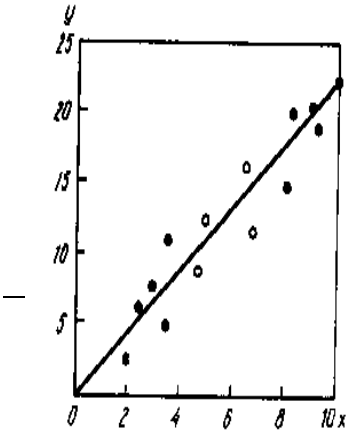


Рис 4.4. Корелляция двух факторов.

Количественным выражением зависимости изменения среднего значения одной величины с изменением

среднего значения другой служит эмпирический коэффициент корреляции

$$r_{xy} = \frac{1}{s_x s_y}\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}), \qquad (4.21)$$

где $\bar{x}, \bar{y}$ — средние значения переменных; s_x, s_y — их средние квадратические отклонения; N — число пар точек.

Схему расчета коэффициента корреляции проследим на примере из книги В. П. Денисенко и М. И. Тертицкого «Корреляционный анализ в целлюлозно-бумажном производстве». В примере уменьшим для удобства изложения число пар точек. Уравнение (4.21) может быть приведено к виду

$$r_{xy} = \frac{N\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{N\sum x_i^2 - \sum x_i}\sqrt{N\sum y_i^2 - \sum y_i}} \qquad (4.22)$$

Конкретные данные сведены в табл. 4.8. В этом эксперименте режим варки не варьировался.

При подстановке полученных сумм в уравнение (4.22) получили r_{xy} = —0,767. Соответствующие значения равны: x= 19,06 и s_x^2 = 12,167; $\bar{y}$ =35,83 и s_y^2 =94,231. Значение коэффициента корреляции, равное —0,767, свидетельствует, что 76,7% изменения жесткости целлюлозы обусловлены действием активной щелочи, тогда как остальные 23,3% вызваны действием других факторов.

Коэффициент линейной корреляции по своему значению может изменяться от —1 до +1- Значение r=0 указывает на отсутствие линейной корреляции между случайными величинами, значение же r = ±1 указывает на строгую функциональную линейную связь.

Вывод о наличии корреляционной зависимости важен для

4.8. СХЕМА РАСЧЕТА r^{xy}

Номер опыта	x_i, %	yi, %	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	19,6	32	384,16	1024	627,2
2	17,7	34	313,29	1156	601,8
3	22,0	33	484,00	1089	726,0
4	20,8	24	432,64	576	499,2
…	…	…	…	…	…
N	19,0	28	361,0	784	532,0
Σ23	438,3	824	8632,31	31688	15105,0

исключения того или иного фактора при исследовании. Для ответа на вопрос, указывает ли найденное значение r на какую-либо корреляцию между случайными величинами, применяют t-распределение Стьюдента.

Сначала выдвигаем гипотезу, что случайные величины x и y являются некоррелированными. Затем находим значение t_P с числом степеней свободы f = N — 2 по формуле

$$t_P = \frac{r}{\sqrt{1 - r}} \sqrt{N - 2} \qquad (4.23)$$

Если $t_P > t$ (см. табл. 4.1), то r значим и гипотеза некоррелированности случайных величин — необоснованная.. В расчете используем абсолютное значение r. Знак коэффициента указывает на характер связи: если с возрастанием одной величины возрастает и вторая, то знак положительный, в противном случае — отрицательный.

Если r значим, то между переменными можно установить зависимость в виде эмпирической *прямой регрессии*. Примем y в качестве зависимой переменной, x — в качестве независимой. Тогда прямая регрессии y на x имеет уравнение

$$y - \bar{y} = r \frac{s_y}{s_N} (x - \bar{x}) \qquad (4.24)$$

или

$$y = \bar{y} + r \frac{s_y}{s_N} (x - \bar{x}) \qquad (4.25)$$

В уравнение подставляют r с тем знаком, который получился при расчете. После подстановки соответствующих значений $\bar{y}, x, s_y, r$ получим уравнение прямой y = b+kx, в котором k не имеет смысла r. Поэтому в конечных результатах следует указать как степень коррелированности величин r, так и уравнение линии регрессии, графически изображающей функцию регрессии, В конкретном примере y = 76,5 —21,4x. Отметим, что параметры найденного уравнения удовлетворяют принципу наименьших квадратов по y: сумма квадратов отклонений y_i, от рассчитанных по уравнению прямой регрессии меньше, чем сумма квадратов отклонений их от любой другой прямой.

4.4.1. Построение прямой методом наименьших квадратов

Быстрый графический метод построения прямой разработан

Асковицем для случая, когда шаг S между точками по оси

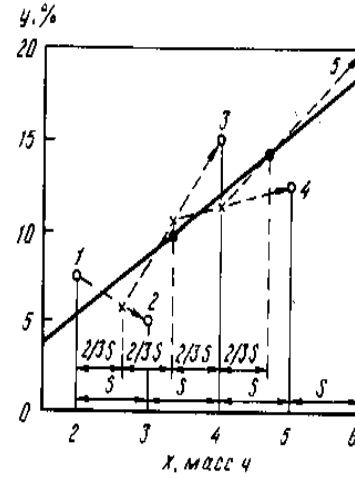


Рис. 4.5. Пример построения прямой графическим методом наименьших квадратов

абсцисс постоянен. Предполагается, что только переменная y может иметь ошибку. Это приемлемо в тех случаях, когда x задается с точностью на порядок выше, чем точность получения y. На графике (рис. 4.5), взятом из работы [10], светлыми кружками нанесены экспериментальные точки. График следует строить на миллиметровой бумаге. Для быстрого построения вместо отсчета вспомогательных отрезков по оси x лучше воспользоваться циркулем. Порядок выполнения построения следующий:

1. По оси x наносят новую шкалу делений с шагом, равным 2/3 S. Обозначения этих вспомогательных отрезков для наглядности приподняты над осью x.

2. .Пунктирной линией или линией другого цвета восстанавливают перпендикуляры из точек на границе этих отрезков. (Третий вспомогательный отрезок и второй шаг S заканчиваются в одной точке.)

3. Соединяют точки 1 и 2 (экспериментальные точки пронумерованы для удобства объяснений) пунктирной линией и на пересечении с перпендикуляром делают отметку «крестиком». Полученную точку соединяют линией с экспериментальной точкой 3 и на пересечении линии со вторым перпендикуляром делают новую отметку. Повторяют эту процедуру, пока не будет получена последняя точка. Эта последняя точка лежит на прямой наименьших квадратов, она помечена черной точкой.

4. Такое же построение проводят с другого конца, двигаясь в противоположном направлении. Находят вторую точку, принадлежащую прямой наименьших квадратов. (На рисунке показано нахождение только одной из двух точек.)

5. Найденные две точки соединяют и получают искомую прямую линию, сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от которой минимальна.

Метод построения прямой графическим методом наименьших квадратов можно применить при нахождении характеристической вязкости растворов целлюлозы для построения прямой с

последующей экстраполяцией и др.

4.4.2. Построение прямой методом группировки

В случае, если линия по условию должна начинаться из начала координат, то можно воспользоваться методом, не связанным с прямой наименьших квадратов. Наиболее простым и быстрым в исполнении является метод группировки. Согласно методу случайные ошибки могут иметь как x, так и y.

Пусть получен ряд экспериментальных точек с координатами x_i, и y_i,. Порядок выполнения построения следующий:

1. Все точки n разделяют на три примерно равные группы.

2. Выделяют группу из m точек, находящихся в верхней части графика. Координаты точек обозначим x и y для первой группы и x' и y' для второй.

3. Точки, лежащие в середине графика, в построении не используют. Средняя группа точек n—2m≈m может по числу точек отличаться от m, так как обязательным условием является равенство числа точек в верхней и нижней частях графика.

4. Угловой коэффициент прямой для совокупности экспериментальных точек находят по фомуле

$$b = \frac{\sum y - \sum y'}{\sum x - \sum x'} \qquad (4.26)$$

5. Значение коэффициента подставляют в уравнение прямой y=bx, называемое эмпирическим.

Примечания:

1. Метод эффективен при большом числе экспериментальных точек, когда n>6.

2. Если до проведения эксперимента известно, что для обработки данных будет использован метод группировки, то число точек в средней части графика можно сократить.

В качестве примера на рис. 4.6 показано построение прямой с общим числом экспериментальных точек n=14. Принимаем m = 5, тогда число средних точек равно 4. Угловой коэффициент равен

$$b = \frac{(22,5 + 20,5 + 19 + 20 + 15) - (11 + 7,5 + 6 + 5 + 2,5)}{(10 + 9 + 9,2 + 8,3 + 8) - (3,6 + 3,5 + 3 + 2,5 + 2)} = 2,25$$

Тогда y=2,25x.

Численные значения экспериментальных точек при подстановке в формулу (4.26) следует брать не из графика, а пользоваться первичными данными, что обеспечит большую точность и поможет избежать грубых ошибок.

В этом случае, если точки хорошо ложатся на прямую, то линию проводят на глаз, а угловой коэффициент находят как

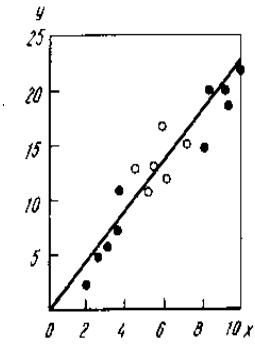


Рис. 4.6. Пример построении прямой для нахожде-
ния углового коэффициента методом группировки

тангенс угла наклона прямой. При расчете по точкам, расположенным в начале графика, ошибка (какой бы малой она ни была) окажется большей, чем при расчете по данным с возможно большим значением прилежащего катета.

4.5. ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Молекулярно-массовое распределение (ММР) характеризует количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце целлюлозы или другого полимера, т. е. состав полимера по молекулярной массе. Количество макромолекул может быть выражено их числом (числовое ММР) или их массой (массовое ММР). Результаты фракционирования целлюлозы представляют в виде *массового* распределения по молекулярной массе (или СП)— интегрального и дифференциального. Функции ММР выражают в аналитической или графической форме в виде кривых ММР.

Интегральная кривая ММР показывает зависимость массовых долей суммарных фракций (в виде относительного числа или в процентах по отношению к общей массе образца целлюлозы) от молекулярной массы или СП, максимальных для макромолекул данной фракции. *Дифференциальная кривая* ММР показывает зависимость массовых долей отдельных (узких) фракций от молекулярной массы или СП, средних для данной фракции.

Функции ММР могут быть дискретными (прерывными) и непрерывными. У полимеров молекулярная масса принимает значения, кратные массе мономерного звена, и, следовательно, функции ММР будут дискретными соответственно интегральными или дифференциальными.

Узкие фракции полимера, полученные при фракционировании, не являются монодисперсными. Соседние фракции в какой-то степени всегда имеют перекрывания по молекулярным массам. Наиболее простой вид графического представления дискретного

распределения по фракциям, при допущении, что полимер

состоит из ограниченного числа фракций с соответствующими значениями молекулярной массы, заключается и построении гистограммы. Перекрывание молекулярно-массового распределения соседних фракций в значительной мере (но не полностью) компенсируется построением интегральной функции распределения в любом методе фракционирования как суммирующем, так и последовательном.

При более точном графическом представлении ММР дискретные функции преобразуют в непрерывные и строят в виде плавных кривых. Для целлюлозы обычно используют функции распределения по СП. В этом случае при СП>>1 дискретные и непрерывные функции совпадают. При построении интегральной кривой по оси абсцисс откладывают молекулярную массу или чаще СП, а по оси ординат кумулятивную (интегральную) массовую долю C(M) или C(P) соответствующих фракций. При построении непрерывной дифференциальной кривой ось абсцисс остается прежней, а по оси ординат откладывают первую производную интегральной функции dC(M)/dM или dC(P)/dP. Дифференциальную функцию можно получить численным или графическим дифференцированием. При графическом дифференцировании проводят касательные к интегральной кривой в выбранных точках, определяют тангенсы углов наклона этих касательных к оси M или P и рассчитывают, соответственно, dC(M)/dM или dC(P)/dP для всех выбранных точек, учитывая соотношение масштабов координат. По полученным данным строят в подходящем масштабе дифференциальную кривую. Чаще применяют более простой приближенный метод графического дифференцирования (см. 4.5.1). При графическом дифференцировании на результат влияют точность отсчетов на графике и выбранный масштаб графика. Примеры интегральных и дифференциальных кривых распределения целлюлозы по СП при фракционировании ее различными методами приведены ниже (см. 4.5.1, 4.5.2 и 4.5.3).

Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму дифференциальной кривой. Дифференциальные кривые ММР целлюлозы могут иметь как один максимум (унимодальные функции), так и несколько максимумов (мультимодальные функции). Характеристикой полидисперсности образцов целлюлозы служат положение, высота и ширина максимума дифференциальной кривой ММР. Чем выше и более узок максимум, тем больше однородность образца целлюлозы по молекулярной массе (СП).

Экспериментальные ошибки, неизбежные при фракционировании, приводят к серьезным искажениям кривых, получае-

мых графическим интегрированием и дифференцированием.

Более точные кривые ММР получают численными методами интегрирования и дифференцирования с исключением ручных расчетов применением обработки результатов фракционирования на ЭВМ. Для расчета и построения интегральных и дифференциальных функций используют машинные программы. В основе численного интегрирования ограниченного числа экспериментальных данных лежит метод приближения функции с применением, например, интерполяционного многочлена Лагранжа и др.

Вместо построения дифференциальных функций методами графического или численного дифференцирования предложен математический метод расчета дифференциальной функции с применением приближенных модельных функций. Подбор модельной функции осуществляют, исходя из соотношения различных средних значений молекулярной массы $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$. Однако одна и та же экспериментальная функция может быть описана несколькими модельными функциями или же экспериментальная функция оказывается очень сложной, описываемой лишь линейной комбинацией модельных функций или вообще не описываемой какой-либо известной модельной функцией. Это ограничивает возможности использования математического метода расчета ММР по данным фракционирования.

4.5.1. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте

При фракционировании целлюлозы растворением в фосфорной кислоте максимальная СП (P_j) макромолекул целлюлозы каждой суммарной фракции $C(P_j)$ известна и построение интегральной кривой распределения по сравнению с другими методами значительно упрощается. Пример результатов фракционирования образца сульфитной целлюлозы горячего облагораживания суммирующим растворением в фосфорной кислоте с данными расчета методом приближенного графического дифференцирования приведен в табл. 4.9.

Для построения интегральной кривой распределения образца целлюлозы по СП на графике (рис. 4.7) на миллиметровой бумаге по оси абсцисс откладывают значения СП (Р), а по оси ординат определенные экспериментально массовые доли суммарных фракций $C(P_j)$ с соответствующей максимальной СП (P_j) в процентах по отношению к общей массе образца. Через полученные точки по лекалу проводят плавную кривую. Построенную интегральную кривую преобразуют в дифференциальную методом приближенного графического дифференци-

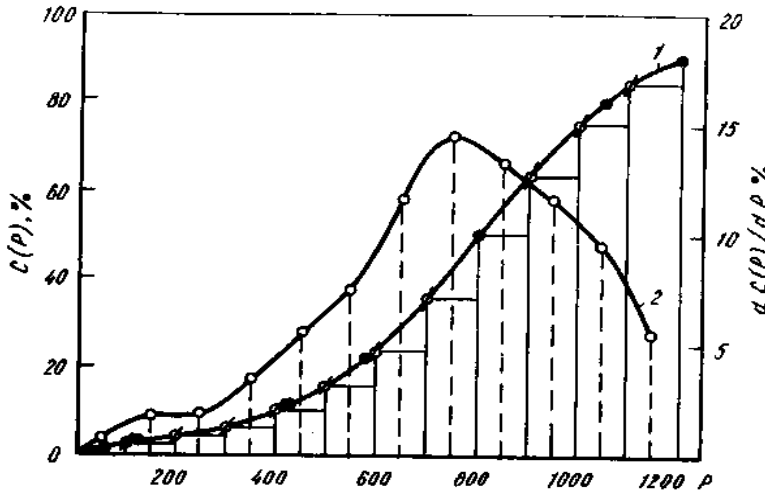


Рис. 4.7. Построение интегральной (1) и дифференциальной (2) кривых ММР целлюлозы по данным суммирующего растворения в фосфорной кислоте:
• — экспериментальные точки интегральной кривой, ∅ — точки интегральной кривой, соответствующие ΔP = 100; О — точки для построения дифференциальной кривой

4.9. РЕЗУЛЬТАТЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Номер фракции	P_j	$C(P_j)$,%	Интервал ΔP	$\Delta C(P_j)$,%	$\overline{P}_j$
I	60	0,8	0…100	0,7	50
II	120	3,0	100…200	1,9	150
III	200	4,5	200…300	1,8	250
IV	300	6,3	300…400	3,5	350
V	420	10,5	400…500	5,3	450
VI	600	23,0	500…600	7,5	550
VII	800	50,1	600…700	11,7	650
VIII	1050	80,3	700…800	14,5	750
IX	1200	90,6	800…900	13,2	850
X	>1200	9,4	900…1000	11,5	950
	Итого	100,0	1000…1100	9,5	1050
			1100…1200	5,5	1150

Примечание. Массовую долю X фракции с максимальной СП P_j> 1200 рассчитывают по разности и в построение интегральной кривой не включают.

рования. В этом методе вместо нахождения первой производной интегральной кривой (как тангенса угла касательной в данной точке кривой к оси абсцисс) находят конечный прирост интег-

ральной функции $\Delta C(P_j)$. Для этого интегральную кривую разбивают по оси абсцисс на ряд равных участков (10...15), принимаемых за единицу. Чем меньше шаг по оси абсцисс, тем выше точность.

В приведенном в табл. 4.9 примере интегральная кривая по оси абсцисс разбита на 12 равных участков с шагом $\Delta P=100$. Из выбранных таким способом для дифференцирования точек интегральной кривой опускают перпендикуляры на ось абсцисс (ось Р) и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой последующей точки. Первые производные в выбранных точках интегральной кривой приближенно будут равны отрезкам, соответствующим приростам интегральной функции $\Delta C(P_j)$, определяемым по оси $C(P_j)$ (см. табл. 4.9). Эти отрезки откладывают в определенном масштабе на ординатах, проведенных через середины равных участков оси Р (на рис. 4.7 эти ординаты изображены пунктирными линиями) и соответствующих средним СП ($\overline{P}_j$) данных отдельных фракций. Масштаб ординаты дифференциальной кривой, изображаемый на графике справа, обычно берут 3... 10-кратным (в зависимости от степени полидисперсности исследуемого образца) по отношению к масштабу ординаты интегральной кривой. Через полученные точки проводят плавную кривую.

4.5.2. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом последовательного осаждения

На основании результатов фракционирования образца целлюлозы в кадоксене (см. 3.6.2) или нитрата целлюлозы в ацетоне [16] составляют таблицу, в которую заносят номер фракции, определенные экспериментально массу w_i и массовую долю $\omega_i^э$ данной фракции в процентах по отношению к общей массе абсолютно сухого исходного образца ($\omega_i^э = \omega_i 100 / \sum \omega_i$), корректированную массовую долю фракции w_i, и среднюю СП фракции $\overline{P}_i$, а также рассчитанные на основании экспериментальных данных кумулятивные (интегральные) доли $C(P_i)$ фракций с СП меньшей P_i и приросты интегральной функции $\Delta C(P_i)$ при шаге по оси абсцисс $\Delta P = 200$.

Пример результатов фракционирования образца ацетатной целлюлозы осаждением из раствора в кадоксене приведен в табл. 4.10 и на рис. 4.8.

Суммарное содержание всех фракций, определенное экспери-

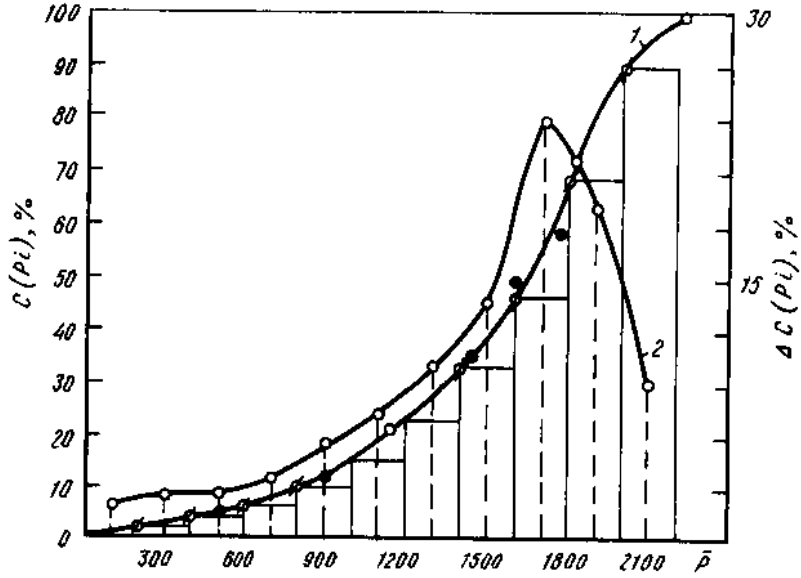


Рис. 4.8. Построение интегральной (1) и дифференциальной (2) кривых ММР целлюлозы по данным последовательного осаждения из раствора в кадоксене (условные обозначения см. на рис. 4.7).

ментально, практически всегда меньше 100% в результате потерь при фракционировании. Поэтому, используя метод нормирования, массовую долю каждой отдельной фракции корректируют по формуле

$$\omega_i = \frac{\omega_i'}{\sum_{i=1}^{\lambda} \omega_i'} \cdot 100, \qquad (4.27)$$

где λ — номер последней наиболее высокомолекулярной фракции. Затем рассчитывают интегральную функцию распределения, используя метод Шульца. Предполагают, что одна половина массы отдельной i-й фракции приходится на макромолекулы с СП ниже средней для данной фракции ($\overline{P}_i$), а другая половина — на макромолекулы с СП, превышающей среднюю. Исходя из этого предположения, рассчитывают кумулятивную массовую долю $C(P_i)$ для i-й фракции прибавлением половины корректированной массовой доли ω_i, к сумме всех предшествующих фракций

4.10. РЕЗУЛЬТАТЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦА АЦЕТАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (АБСОЛЮТНО СУХАЯ НАВЕСКА 2.0000 г)

Номер фракции	ω_i, г	$\omega_i^э$, %	ω_i, %	$\overline{P}_i$	$C(P_i)$, %	$\Delta C(P_i)$,% при $\Delta P=200$
1	0,1758	8,79	9,33	520	4,67	2,0
2	0,1125	5,63	5,98	900	12,32	2,5
3	0,2198	10,99	11,66	1140	21,14	2,5
4	0,3520	17,60	18,68	1410	36,31	3,5
5	0,1317	6,59	6,99	1600	49,15	5,5
6	0,2074	10,37	11,01	1760	58,15	7,0
7	0,3400	17,00	18,05	1810	72,68	10,5
8	0,2293	11,47	12,17	1850	87,79	17,5
9	0,1156	5,78	6,13	2220	100,00	24,0
Итого	1,8840	94,22	100,00			19,0 9,0

$$C(P_i) = 1/2\omega_i + \sum_{i=1}^{i-1} w_i \qquad (4.28)$$

Тогда для первой фракции (i=1) второй член уравнения становится равным нулю и $C(P_1) = 1/2\omega_i$. Для последней фракции полимера ($i=\lambda$) кумулятивную массовую долю находят как сумму всех фракций

$$C(P_\lambda) = \sum_{i=1}^{\lambda} \omega_i \qquad (4.29)$$

В условиях нормирования $C(P_\lambda) = 100\%$.

При построении интегральной кривой (см. рис. 4.8) откладывают по оси абсцисс средние СП фракций ($\overline{P}_i$), определенные для каждой отдельной фракции экспериментально, а по оси ординат рассчитанные кумулятивные доли фракций $C(P_i)$ и через полученные точки проводят плавную кривую. Дифференциальную кривую строят методами численного или приближенного графического дифференцирования (см. 4.5.1).

4.5.3. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом суммирующего осаждения

Принцип фракционирования методом суммирующего осаждения целлюлозы или ее нитрата изложен ранее (см. 3.6.1). На основании результатов фракционирования составляют таблицу по форме 2 (см. ниже), в которую заносят номер суммарной фракции, ее массу ω_i, экспериментальную и корректированную

массовые доли суммарной фракции, % к общей массе образца, соответственно $\omega_j^э$ и ω_j, среднюю СП суммарной фракции $\overline{P_j}$, определенную экспериментально, а также расчетные данные. В расчетные данные включают произведение $\omega_j \overline{P_j}$, массовую долю каждой отдельной фракции ω_i, % к общей массе образца, кумулятивную массовую долю фракции $C(P_i)$, среднюю СП каждой отдельной фракции $\overline{P_i}$.

Форма 2

Номер суммарной фракции	ω_j, г	$\omega_j^э$, %	ω_j, %	$\overline{P_j}$	$\omega_j P_j$	ω_i	$C(P_i)$	$\overline{P_i}$

Корректирование массовых долей суммарных фракций проводят, как указано выше, методом нормирования по формуле

$$\omega_j = \frac{\omega_j^э}{\omega_\lambda^э} 100, \qquad (4.30)$$

где ω_λ — массовая доля последней суммарной фракции, %.

Затем, используя корректированные значения ω_j, рассчитывают произведения $\omega_j \overline{P_j}$ и массовые доли отдельных фракций

$$\omega_i = \omega_j - \omega_{j-1} \qquad (4.31)$$

Расчет кумулятивных массовых долей фракций $C(P_i)$ осуществляют по формуле (4.28), за исключением последней фракции, которую рассчитывают по формуле (4.29).

Средние СП отдельных фракций $\overline{P_i}$, рассчитывают из средних значений СП суммарных фракций $\overline{P_j}$, определенных экспериментально, используя произведения $\omega_j \overline{P_j}$,

$$\overline{P_i} = \frac{\omega_j \overline{P_j} - \omega_{j-1} \overline{P_{j-1}}}{\omega_j - \omega_{j-1}} \qquad (4.32)$$

Построение интегральной и дифференциальной кривых распределения по СП проводят как указано выше (см. 4.5.2 и 4.5.1).

4.6. ПЛАНИРОВАНИЕ ФАКТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для решения многих практических задач химии и технологии древесины и целлюлозы используют экспериментально-

статистические модели. Такие модели создаются на основе регрессионного анализа. Уравнение множественной регрессии представляет зависимость изучаемого параметра (функции отклика) от влияющих на него независимых переменных (факторов). Регрессионный анализ сводится к определению на основании экспериментальных данных коэффициентов математической модели, оценке их значимости и степени адекватности модели. Он выполняется с помощью методов матричной алгебры и стандартных программ ЭВМ. При малом числе факторов вычисление производят на микрокалькуляторах методом наименьших квадратов. Процедура расчета формализована. Простейшим примером регрессионного анализа относительно одной независимой переменной является вычисление прямой регрессии по уравнению (4.25).

Дисперсионный анализ используют в задачах, когда нужно предложить такую схему эксперимента, которая позволила бы разложить суммарную дисперсию на отдельные составляющие, отнеся их к конкретным изучаемым причинам. Затем проводится оценка значимости дисперсий независимых факторов по сравнению с дисперсией воспроизводимости, связанной со случайным рассеянием результатов. Простейшим видом дисперсионного анализу является оценка однородности двух дисперсий по критерию Фишера по формуле (4.14). Дисперсионный анализ выполняется при допущении, что случайные ошибки определений имеют нормальное распределение и факторы влияют только на изменение средних значений, а дисперсия определений остается постоянной.

В зависимости от выбора уровней, на которых варьируют или фиксируют факторы, математическая модель эксперимента называется моделью со случайными уровнями факторов (выбор уровней производится из бесконечной совокупности и сопровождается рандомизацией) или моделью с фиксированными уровнями факторов. Используют также модели смешанного типа. Методы дисперсионного анализа являются частью большинства методов статистического планирования экспериментов и применяются также при оценке регрессионных моделей. Для обработки результатов имеются стандартные программы для ЭВМ.

Факторные эксперименты относятся к активным экспериментам и используются в задачах, когда нужно оценить линейные эффекты и эффекты взаимодействия при большом числе независимых переменных. В отличие от классического эксперимента варьируют одновременно всеми факторами k на m уровнях. Тогда при полном факторном эксперименте (ПФЭ) число

опытов $N = m^k$. Числом параллельных определений задаются по

воспроизводимости эксперимента, как это для однофакторного, эксперимента показано в табл. 4.3. Обычно m = 2, тогда $N = 2^k$ и факторы варьируют на нижнем (—1) и верхнем (+1) уровнях в безразмерной системе координат. Для этого натуральные значения уровней факторов X_i, заменяют кодированными переменными x_i

$$x_i = \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i}, i = 1, 2, ..., k \qquad (4.33)$$

где X_i^0 — основной уровень, ΔX_i — интервал варьирования фактора, k — число факторов.

В новой безразмерной системе координат верхний уровень для всех факторов равен +1, нижний уровень равен — 1, координаты центра плана равны 0 (начало новой системы координат).

Математическое описание изучаемого процесса (или состава) получают в виде уравнения множественной регрессии. Всеобъемлющей моделью эксперимента является отрезок ряда Тейлора вида

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i x_i + \sum_{i=1}^{k} b_{im} x_i x_m + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} x_i^2 + ..., \qquad (4.34)$$

где b_0, b_i b_{im}, b_{ii} — коэффициенты регрессии; i, m — индексы факторов (i<m).

Процедура анализа включает проверку воспроизводимости; нахождение коэффициентов модели линейных и парных взаимодействий (иногда тройного взаимодействия); оценку значимости найденных коэффициентов с исключением незначимых коэффициентов и соответствующего члена уравнения (дисперсионный анализ); проверку адекватности полученной модели реальному процессу путем сопоставления экспериментальных данных с расчетными; переход к натуральным переменным; исследование физической и химической сущности полученной модели и эффектов взаимодействия. После этого дается смысловая интерпретация модели.

План проведения эксперимента (матрицу планирования) записывают в виде таблицы факторов в безразмерной системе координат, достраивают соответствующими значениями факторов в натуральном масштабе (если такой план не дается самостоятельно) и указывают функцию отклика у. Выходных параметров у может быть несколько. В матрице планирования ПФЭ 2^3, приведенной в табл. 4.11, значения факторов в натуральном масштабе опущены.

4.11. ПЛАН ПРОВЕДЕНИЯ ПФЭ 2^3

Номер опыта N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	y_1
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	y_4
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	y_5
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	y_6
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+!	y_8

Коэффициенты уравнения регрессии вычисляют по формулам

$$b_0 = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} y_i \qquad (4.35)$$

$$b_i = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} x_{ij} y_i \qquad (4.36)$$

$$b_{im} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{m} x_{ij} x_{mi} j_i \qquad (4.37)$$

Любой коэффициент уравнения регрессии определяется суммированием скалярных произведений значений столбца y_i на соответствующие значения столбца x_i, и делением на число опытов в матрице планирования N, Например, для нахождения коэффициента b_1 при x_1 для условий задачи табл. 4.11 необходимо получить сумму восьми произведений $x_1 \cdot y_j$ и разделить на 8. Также рассчитывают коэффициенты b_{12}, b_{13} и b_{23} (эффекты парного взаимодействия).

Чтобы установить, значим коэффициент или нет, вычисляют оценку дисперсии коэффициентов, предварительно рассчитав оценку дисперсии воспроизводимости s_y^2, как это указано в табл. 4.3. Тогда

$$s_b^2 = s_y^2 / N \qquad (4.38)$$

Считают, что коэффициент значим, если выполнено условие

$$|b| \geq s_b t \qquad (4.39)$$

где t — значение критерия Стьюдента (см. табл. 4.1).

В противном случае коэффициент незначим и соответствующий член исключают из уравнения. Уравнение, состоящее из оставшихся членов, может адекватно (достаточно хорошо) описывать поверхность отклика, но может быть и неадекватным. Для проверки находят оценку дисперсии адекватности по формуле

$$s^2_{ад} = \frac{1}{N - B}\sum_{j=1}^{N}(y_j - y_j^p)^2 \qquad (4.40)$$

где B — число коэффициентов окончательного уравнения регрессии; y_j и y_j^p — экспериментальное и расчетное значения функции отклика в j-м опыте; число степеней свободы f = N — B.

Проверку производят по критерию Фишера (см. табл. 4.6),

$$F_p = \frac{s^2_{ад}}{s^2_{воспр}} \qquad (4.41)$$

Если $F_p \le F$, уравнение регрессии считается адекватным. Тогда дают смысловую интерпретацию полученных результатов, а само уравнение выражают в натуральных величинах и используют в качестве интерполяционного.

В случаях, когда представляется возможным ограничиться линейным приближением, число опытов N можно сократить за счет использования дробного факторного эксперимента (ДФЭ), представляющего собой дробную реплику от ПФЭ. Матрицу планирования ПФЭ разделяют на две части, называемые полурепликами. Эксперимент обозначают символом ДФЭ 2^{k-1}, где $N = 2^{k-1}$. При большом числе факторов матрица планирования может быть разделена на реплики большей кратности, например 2^{5-2} или 2^{5-3}, что существенно сокращает эксперимент для построения и вычисления коэффициентов модели.

Полученные модели могут использоваться для оптимизации изучаемого способа или разрабатываемой рецептуры. Оптимизация представляет собой целенаправленный поиск значений факторов, доставляющих экстремум критерия оптимальности с учетом ограничений, наложенных как на факторы, так и на функции отклика. Алгоритмы целенаправленного поиска достаточно разнообразны: метод крутого восхождения, симплексный метод и др. В частном случае критерием оптимальности может служить одна из функций отклика.

Для решения задачи оптимизации с несколькими откликами используют в качестве критерия обобщенную функцию желательности d. Измеренные значения откликов преобразуют в безразмерную шкалу желательности, которая устанавливает

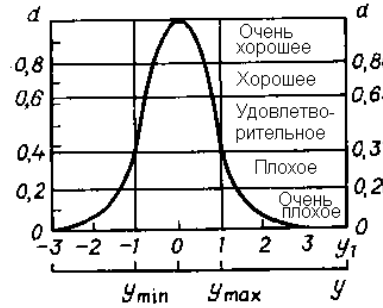


Рис. 4.9. Функция желательности для заданного значения $y_{min}<y<y_{max}$

соотношение между численными значениями функции отклика и субъективным отношением исследователей (потребителей или экспертов) к их значимости. Приведенные на рис. 4.9 базовые отметки шкалы желательности взяты из книги [2]. Шкала желательности построена в пределах от нуля до единицы. Значение d = 0 соответствует абсолютно неприемлемому значению данного отклика, а d=1 — самому лучшему значению, причем дальнейшее улучшение его или невозможно или не представляет интереса.

Любой отклик может быть преобразован так, чтобы его можно было интерпретировать в терминах желательности. Имея несколько откликов, преобразованных в шкалу d, можно их обобщить в виде среднего геометрического — обобщенной функции желательности

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 ... d_k} \qquad (4.42)$$

Если какое-либо одно значение неприемлемо и $d_i = 0$, то D также равняется 0. Обычно d задают в пределах $0,2<d<0,8$. Функцию D можно использовать в качестве критерия оптимальности.

В заключение отметим, что методы математической обработки экспериментальных данных, особенно в многофакторном эксперименте, требуют больших затрат времени на вычислительные процедуры. По этой причине и для исключения механических ошибок их лучше выполнять на ЭВМ. Как правило, у многих вычислительных машин имеется широкое математическое обеспечение в виде пакета прикладных программ, включающих программы дисперсионного и регрессионного анализа. Исследователю не обязательно знать подробности схемы расчета, но он должен владеть методикой построения математической модели, планирования эксперимента, знать основные принципы анали-

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Порода	Район произрастания	Целлюлоза	Пентозаны	Маннан	Галактан	Уроновые кислоты	Лигнин	Растворимые		Зола
								В эф.	В вод.	
Хвойные породы										
Ель аянская (Picea ajanensis)	Сахалин	42,0	5,1	11,7	1,9	3,6	29,8	0,9	1,3	0,14
То же	То же	45,0	6,9	9,1	0,7	3,3	28,7	3,1	4,1	0,20
Ель обыкновенная (Picea excelsa)	Ленинградская обл.	46,1	5,1	9,8	0,9	4,2	28,1	0,9	2,8	0,27
То же	Карелия	45,2	9,5	9,2	-	3,3	29,0	1,5	1,4	0,26
Ель Шренка (Picea dchrenkiana)	Средняя азия	39,6	12,7	-	-	-	28,7	1,8*	1,0	0,55
Кедр сибирский (Pinus sibirica)	Сибирь	38,6	7,7	11,9	1,5	4,0	23,9	3,4	3,7	0,18
То же	Томская обл.	46,4	11,0	8,2	0,5	-	22,4	7,7*	2,7	0,20
Лиственница американская (Larix americana)	Сев. Америка	43,9	5,3	-	-	-	28,6	-	-	0,20
Лиственница даурская (Larix dahurica)	Хабаровская обл.	34,5	5,2	9,6	9,6	3,2	27,2	1,1	12,2	0,27
То же	Сахалин	36,2	8,8	6,1	14,4	2,9	25,3	6,3*	22,6	0,30
Лиственница сибирская (Larix sibirica)	Иркутская обл.	34,5	7,8	6,1	15,0	3,9	26,1	1,1	13,2	0,12
То же	Сибирь	43,5	9,3	-	-	-	29,5	1,8	5,1	0

Пихта белокорая (Abies nephrolepsis)	Дальний восток	52,1	5,4	10,5	Следы	3,8	28,0	0,7	3,4	0
Пихта дугласова (Pseudotsuga menziesii)	Сев. Америка	50,4	6,8	-	-	-	27,2	4,4*	5,6	0,20
Пихта сахалинская (Abies sachalinensis)	Сахалин	50,8	6,3	10,9	0,1	3,0	29,1	3,7	1,9	0,20
Пихта сибирская (Abies sibirica)	То же	48,5	5,3	-	-	-	29,9	0,9	2,2	0,70
Секвойя сибирская (Sequoia sempervirens)	Сев. Америка	49,9	-	-	-	-	37,0	13,5*	8,7	0,20
Сосна Банкса (Pinus banksiana)	То же	46,1	14,2	-	-	-	29,8	3,5*	2,4	0,10
Сосна замечательная (Pinus radiata)	То же	45,6	9,3	7,0	-	-	26,8	1,3*	-	0,20
Сосна обыкновенная (Pinus sylvestris)	Ленинградская обл.	39,6	5,9	11,1	1,9	3,8	21,3	4,6*	4,7	0,20
То же	То же	51,9	10,7	7,1	1,5	-	26,9	4,1	2,6	0,20
То же	Красноярский край	44,1	6,0	10,9	1,8	4,0	24,7	1,4	3,2	0,17
Тисс (Taxus baccata)	Кавказ	37,5	11,7	7,0	0,1	-	29,4	2,3	0,5	0,39
Туя складчатая	Сев. Америка	47,5	8,1	6,3	-	-	32,5	-	-	0,30
Лиственные породы										
Береза бородавчатая (Betula verrucosa)	Ленинградская обл.	35,4	22,1	4,7	1,3	5,7	19,7	0,9	1,4	0,14
То же	Карелия	31,0	28,3	-	-	4,9	19,5	2,4	3,5	0,38
Береза пушистая (Betula pubescens)	Кировская обл.	42,5	24,3	-	-	4,9	20,1	2,7*	2,9	0,47
То же	Красноярский край.	45,1	25,2	-	-	-	19,1	3,1*	2,3	0,26
Береза ребристая (Betula costata)	Сибирь	32,0	22,4	1,9	0,9	5,6	25,8	0,9	0,9	0,34
Береза ребристая (Betula costata)	Хабаровская обл.	42,5	23,3	-	-	-	20,5	3,2*	2,7	0,36
Береза черная (Betula dahurica)	То же	44,1	20,9	-	-	-	21,4	2,6*	2,1	0,28

Продолжение

Порода	Район произрастания	Целлюлоза	Пентозаны	Маннан	Галактан	Уроновые кислоты	Лигнин	Растворимые		Зола
								В эф.	В вод.	
Бук европейский (Fagus sylvatica)	СССР	42,6	16,7	1,3	3,0	-	24,0	-	-	0,50
То же	Западная Европа	49,1	22,0	-	-	-	23,8	0,8*	-	0,30
Вяз белый (Ulmus laevis)	СССР	49,5	19,7	-	-	-	21,9	1,0	1,9	0,74
Вяз американский (Ulmus americana)	Сев. Америка	42,0	18,6	-	-	-	29,4	-	-	0,60
Дуб зимний (Quercus sessiliflora)	Средневолжский р-н	38,6	16,7	2,2	1,5	5,1	27,6	0,5	2,8	0,86
То же	То же	38,9	22,8	-	-	-	23,8	0,9	1,8	0,26
То же	Красноярский край	36,7	16,3	0,5	1,5	5,0	27,5	0,7	3,3	0,52
Дуб черешчатый (Quercus robur)	Московская обл.	37,1	22,6	-	-	4,7	22,5	0,5	7,0	0,27
То же	Западная Европа	41,1	22,2	-	-	-	29,6	0,4	12,2	0,30
Клен платановидный (Acer platanoides)	СССР	41,5	25,6	-	-	-	23,1	0,5	0,5	0,20
Клен ложноплатановый (Acer pseudoplatanus)	Западная Европа	38,3	20,3	-	-	-	25,3	2,5*	4,4	0,40
Клен сахарный (Acer saccharum)	Северная Америка	40,2	15,6	-	-	-	22,7	-	-	0,30
Липа мелколистная (Tilia cordata)	СССР	45,6	23,3	-	-	-	18,3	5,7	1,2	0,60
Ольха черная (Alnus glutinosa)	Ленинградская обл.	42,7	24,3	-	-	-	22,5	0,9	0,4	0,29
Осина (Populus tremula)	То же	41,8	16,3	1,5	0,7	8,0	21,8	0,8	2,8	0,26
То же	То же	49,6	22,8	-	-	-	21,3	1,5	2,4	0,26
Осина американская (Populus tremuloides)	Северная Америка	49,4	17,2	-	-	-	18,1	3,8*	2,8	0,40

Эвкалипт (Eucalyptus regnans)	Австралия	48,7	19,1	-	-	-	21,4	1,5*	2,8	0,12
Ясень обыкновенный (Fraxinus excelsior)	СССР	38,5	25,4	-	-	-	25,2	1,2	0,7	0,51
Тропические лиственные породы										
Абудикро (Entandophragma cylindricum)	Африка	39,2	20,6	0,0	0,6	-	29,4	1,9*	2,4	1,50
Азобе (Lophira procera)	То же	40,5	13,5	0,0	0,0	-	39,7	0,2*	3,7	1,40
Андунг (Monopetalanthus heitzii)	То же	44,4	16,5	0,0	0,3	-	29,1	6,1*	0,0	0,40
Дуссье (Afzelia bipindensis)	То же	32,4	14,9	0,0	0,0	-	24,5	23,3*	0,6	0,60
Ироко (Chlorophora excelsa)	То же	35,3	15,9	2,7	0,2	-	29,9	9,0*	5,1	2,20
Тик (Tectona grandis)	Тайланд	40,4	11,5	2,7	0,0	-	32,8	10,4*	2,2	1,40

*

* Экстрагирование спирто-бензольной смесью

Приложение 2

ПРОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕПАРАТОВ

```
//MSKT JOB 3241,
//'ЗАКАЗЧИК', MSGLEVEL=(2,0), CLASS=B
//EXEC FORTGCLG, REGION, FORT=100K, REGION. GO=50K
//SYSIN DD*
      DIMENSION X2(80.2). Yl (80.2). FRO IZB(80), PIIOIZI (80), X1
(80),
      Y(80),
      *NAME (20)
      REAL LOGPR (80), LOGMW (80), MW (80), X(80), T(80),
      MAXT, INTER,
      *COEFF, MAXPR, MAXMW
      INTEGER RAZ
10    FORMAT (3X,84('-')11X, 'НАИМЕНОВАНИЕ ОБРАЗЦА', IX, 'T

      H. P., TMAX.',
      *1X, 'V MAX, ', 3X, 'N', 2X, 'E АКТ., ', 4X, 'АО', 9X, 'НОМЕР'
      */34X, 'C', 6X, 'C', 4X, 'ГРАД/МГ'', 5X, 'КДЖ/МОЛЬ'/3X.84
      ('-'))
      READ (5,20) NAME
20    FORMAT (20A4)
      WRITE (6,25) NAME
25    FORMAT (2X.3(/2X, 110 ('*')), /2X, 'NAME:', 20A4)
      READ (5.30) RAZ, INTER
30    FORMAT (12, F5.0)
      WRITE (6,35) RAZ, INTER
35    FORMAT (2X, 'RAZ, INTER; ', 12, F10.3)
      READ (5.40) (T(J), J=1, RAZ)
40    FORMAT (13F6.0)
      WRITE (6.45) (T (J), J=1, RAZ)
45    FORMAT (2X, 'T(J)', 13F6.1)
      READ (5.40) (MW(J), J=1, RAZ)
      WRITE (6.55) (MW(J), J=1, RAZ)
55    FORMAT (2X, 'MW(J)', 13F6.1)
      WRITE (6.10)
      CALL DET3 (INTER, MW, PROIZB, RAZ, IER)
      K=RAZ—2
      DO 60 I=1, К
      PROIZ1 (I)=ABS (PROIZB(I + 1))
      LOGPR (I)≠ALOG (PROIZ1 (I))*0.43429
```

```
60    LOGMW (I)=ALOG (MW(I+ I ))*0.43429
      L=1
```

```
      M=K-1
      DO 90 I≡1, M
      IF (PROIZ1(L)-PROIZ1(I+1)) 80,70,70
   70 MAXPR=PROIZ1(L)
      GOTO 90
   80 MAXPR=PROIZ1(I+1)
      L=I+1
   90 CONTINUE
      T(H)=T(I)-273
      MAXT=T(L+1)-273
      MAXMW=MW(L+1)
      COEFF=MAXMW/(MAXPR*MAXT*MAXT)
      DO 100 I=1, K
      X(I)=COEFF*LOGMW(I)-1.0/(2,3*T(I+1)
  100 CONTINUE
      DO 120 I=1,K
      IF ((I+1)-L) 110,110,130
  110 X1(I)=X(I+1)* 10**4
      Y(I)=LOGPR(I+1)
  120 CONTINUE
  130 CALL MKBAD (X1,Y,A0,A1,L)
      WRITE (6,140) NAME
  140 FORMAT (3X,20A4)
      PORR=A1*COEFF*10**4
      K=K-3
      DO 150 I=1, K
      Y(I)=A1*X1(I)+A0
      X2(I,1)=X1(I)
      X2(I,2)=X1(I)
      J=I+1
      Y1(I,1)+LOGPR(J)
      Y1(I,2)=Y(I)
  150 CONTINUE
      EA=A1*84
      WRITE (6,160) T(H), MAXT, MAXPR, PORR, EA, A0
  160 FORMAT (32X,F5.1,2X,F5.1,3X,F4.1,2X,F4.1,1X,F5.1,G14,3)
      WRITE (6,170)
  170 FORMAT (3X, 74('=')/3X,'ПРИМЕНЕНИЕ: '/3X,
     *'T.H.P.-ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА РАЗЛОЖЕНИЯ,'
     */3X,'T MAX – МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА РАЗЛОЖЕНИЯ,'
     */3X,'V MAX – МАКСИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ,'
     */3X,'N – ПОРЯДОК РЕАКЦИИ,'/3X, 'E АКТ.- ЭНЕРГИЯ АКТИ-
ВАЦИИ,
     */3X, 'A0 – ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ)
      STOP
```

```
        END
        SUBROUTINE. MKBAD(X1, Y, A0, A1, L)
        DIMENSION X1(L), Y(L)
        C0=0
        C1=0
        C2=0
        D0=0
        D1=0
        M=L-1
        D0 10 I=1, M
        J=I
        K=J-1
        C0=C0+X1(I)**K
        C1=C1+X1(I)
        C2=C2+X1(I)*X1(I)
        D0=D0+Y(I)*(X1(I)**K)
        D1=D1+Y(I)*X1(I)
        CONTINUE
        A1=(D1-C1*D0/C0)/(C2-C1*C1/C0)
        A0=(D0-C1*A1)/C0
        RETURN
        END
//LKED, SYSLIB DO DSNAME=SYS1. FORTLIB, DISP=SHR
//DD DSN=SYS1, SSPLIB, DISP=SHR
//GO, SYSIN DD*
```

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / Под ред. Н. П. Зотовой-Спановской.— М.: Лесная промышленность, 1984.—232 с.
2. Ахмазарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высшая школа, 1978.-319 с.
3. Вехов В. Н., Лотова Л. И., Филин В. Р. Практикум по анатомии и морфологии высших растений.— М.: Изд-во МГУ, 1980. —192 с.
4. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон (атлас) /Под ред. Г. М. Козубова, Н. П. Зотовой-Спановской.— Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1976.— 152 с.
5. Емельянова И. 3. Химико-технический контроль гидролизного производства. — М.: Лесная промышленность, 1976.—322 с.
6. Жданов Ю. А., Дорофеенко Г. Н., Корольченко Г. А. и др. Практикум по химии углеводов.— М.: Высшая школа, 1973. —179 с.
7. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных.— Рига: Зинатне, 1987.—230 с.
8. Кларк Дж. Технология целлюлозы. Пер. с англ.— М.: Лесная промышленность, 1983.—456 с.
9. Костикова Е. М., Могилевский Е. И. Исследование полидисперсности целлюлозы методом дробного осаждения в кадмийэтилендиаминовом комплексе //Химические волокна, 1968.— № 6. —С. 31—36.
10. Леонович А. А. Основы научных исследований в химической переработке древесины.— Л.: Изд-во ЛТА, 1982.—56 с.
11. Лигнины. Пер. с англ. /Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвига.— М.: Лесная промышленность, 1975.—632 с.
12. Методы исследования целлюлозы /Под ред. В. П. Карливана.— Рига: Зинатне, 1981.—258 с.
13. Можейко Л. Н., Яунземс В. Р. Полумикрометод определения целлюлозы и пентозанов в древесине //ЖАХ, 1957.— Т. XII.— Выпуск. 2.— С. 259—262.
14. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1962.—711 с.
15. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1978.—368 с.
16. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1965.—412 с.
17. Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора.— М.: Химия, 1988.—332 с.
18. Правилова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1984.—256 с.
19. Прокопчук Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии //Пластические массы.— 1984.— № 10.— С. 24—25.
20. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Селиверстова Т. С. Сравнение кальций-пектатного и спектрофотометрического методов анализа пектиновых веществ //Химия древесины.—1982.—№ 2.-- С. 108-113.
21. Рихтер Н. Е., Аким Г. Л., Никитин В. М. К сравнению методов Саболкса и гидроксиламинового для определения малых количеств карбо-

нильных групп в вискозных целлюлозах //ЖПХ, 1965,-- Т: XXXVIII №8 –С. 1848-1853

22. Роговин 3, А. Химия целлюлозы, --М.: Химия, 1972,-- 520 с.

23. Стеновая Л. П., Холькин Ю. И. Гаэожидкостная хроматография моносахаридов в виде их триметиленлнльиых производных //Сб.: Хроматографический анализ к химии древесины.--Рига: Зииатне, 1975,— С. 18—30.

24. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, Пер, с англ.— М,: Лесная промышленность, 1988,—512 с.

25. Холькнн Ю. И. Хроматография н химии древесины,—М,: Лесная промышленность, 1976,-228 с.

26. Целлюлоза и ее производные. Пер. с англ. /Под ред. И. Байклза. Л. Сегала,— М.: Мир, 1974.— Т. I,—500 с., Т. 2-510 с.

27. Шарков В. И., Куйбнна Н. И. Химия гемицеллюлоз,—М.: Лесная промышленность, 1972.—440с.

28. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. и др. Количественный химический анализ растительного сырья.— М.: Лесная промышленность, 1976. —72 с.

29. Экстрактивные вещества древесины и значение их в целлюлозно-бумажном производстве. Пер. с англ. /Под. ред. В. Э. Хиллиса,—М.: Лесная промышленность, 1965.—505 с.

30. Browning B. L. Methods of wood chemistry.— N. Y.: Interscience Publishers, 1967.—Vol. 1,11—863 p.

31. Lindberg B., Theander O. Quantitative determination of carbonyl groups in oxycellulose by means of Sodium borohydride //Svensk Papperstidning. —1981.— bd 57.— P. 83—85.

32. Sihtola H., Laamanen I. Molecular fractionation of cellulose in the solvent Cadoxen //Paperi ja Puu, 1964.—№ 6.—P. 6—7.

33. Sjostrom E., Enstrom B. Spectrophotometric determination of the residual lignin in pulp after dissolution in Cadoxen //Svensk Papperstidning.—1966.— bd. 69.—№ 15.— P. 469—476.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1978.—368 с.

Оболенская А. В., Леонович А. А. Химия древесины.—Л.: ЛТА, 1989. —88 с.

Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. Пер. с англ.— М.: Лесная промышленность, 1988.—512 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Физические и физико-химические методы исследования древесины и ее компонентов	8
1.1. Микроскопическое исследование древесины и целлюлозных волокон	8
1.1.1. Основные методы анатомического анализа древесных тканей и целлюлозных волокон	8
1.1.2. Микроскопическое исследование срезов целлюлозы	10
1.1.3. Подготовка препаратов и работа с микроскопом	12
1.1.4. Исследование срезов древесины хвойных пород	16
1.1.5. Исследование срезов древесины лиственных пород	21
1.1.6. Микроскопическое и гистохимическое исследование целлюлозных волокон	25
1.2. Термический анализ древесины и волокнистых полуфабрикатов	31
1.2.1. Методы термического анализа	31
1.2.2. Совмещенный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ	33
1.2.3. Определение эффективной энергии активации деструкции материала по данным термогравиметрии	38
1.2.4. Термомеханический анализ	39
1.3. Спектрофотометрия и фотоколориметрия	47
1.3.1. Методы молекулярно-абсорбционного фотометрического анализа	48
1.3.2. Построение градуировочных графиков	51
1.3.3. Хромофоры органических соединений и применение методов фотоколориметрии и спектрофотометрии в анализах древесины и целлюлозы	52
Глава 2. Химический анализ древесины	55
2.1. Цели и особенности химического анализа древесины и другого растительного сырья	55
2.1.1. Химический состав древесины	56
2.1.2. Методы и схемы химического анализа растительного сырья	61
2.1.3. Подготовка древесного сырья для анализа	66
2.1.4. Общие указания к проведению химического анализа древесины	68
2.2. Определение влажности древесины	71
2.2.1. Определение влажности высушиванием	72
2.2.2. Определение влажности отгонкой воды с неполярным растворителем	73
2.3. Определение зольности древесины	73
2.3.1. Минеральные вещества древесины	73
2.3.2. Определение зольности методом сжигания	74
2.4. Определение экстрактивных веществ	75
2.4.1. Экстрагирование органическими растворителями	76
2.4.2. Экстрагирование водой	82

2.4.3. Определение таннинов	85
2.4.4. Определение веществ, растворимых в разбавленных водных растворах щелочей	89
2.5. Определение целлюлозы и холоцеллюлозы	92
2.5.1. Выделение и определение холоцеллюлозы	93
2.5.2. Определение целлюлозы	96
2.5.3. Определение холоцеллюлозы методом хлорирования	99
2.5.4. Определение холоцеллюлозы хлоритным методом	100
2.5.5. Определение холоцеллюлозы с надуксусной кислотой	102
2.5.6. Определение содержания альфа-целлюлозы в древесине	104
2.5.7. Определение целлюлозы азотно-спиртовым методом	106
2.6. Определение пентозанов	107
2.6.1. Определение суммарного содержания пентозанов по фурфуролу	108
2.6.2. Методы определения фурфурола	111
2.6.3. Определение пентозанов бромид-броматным полумикрометодом	115
2.6.4. Определение пентозанов модифицированным бромид-броматным методом	117
2.6.5. Определение пентозанов фотоколориметрическим методом с орсиновым реагентов	119
2.7. Определение уроновых кислот и полиуронидов	121
2.7.1. Определение уроновых кислот полумикрометодом Беркера	123
2.7.2. Пектиновые вещества и методы их определения	125
2.7.3. Определение пектиновых веществ спектрофотометрическим методом с о-толуидиновым реагентом	126
2.8. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов	130
2.8.1. Методы определения редуцирующих веществ в гидролизатах	131
2.8.2. Определение легкогидролизуемых полисахаридов	134
2.8.3. Определение трудногидролизуемых полисахаридов	135
2.8.4. Определение массовой доли РВ в гидролизатах по методу Макэна и Шоорли	136
2.8.5. Определение массовой доли РВ в гидролизатах эбулиостатическим методом	138
2.8.6. Хроматографические методы разделения и определения моносахаридов в гидролизатах	142
2.8.7. Анализ гидролизатов методом распределительной хроматографии на бумаге	143
2.8.8. Анализ гидролизатов методом газожидкостной хроматографии	150
2.9. Определение лигнина	157
2.9.1. Предварительная обработка	159
2.9.2. Сернокислый метод	161
2.9.3. Определение лигнина с 72%-ной соляной кислотой в модификации Комарова	162
2.9.4. Определение лигнина с 72%-ной соляной кислотой в модификации ВНПОБумпром	164
2.9.5. Определение кислоторастворимого лигнина и общего содержания лигнина	165
2.9.6. Определение кислоторастворимого лигнина УФ-спектрофотометрическим методом при длине волны 280 нм	168
Глава 3. Химические и физико-химические анализы технических целлюлоз	171
3.1. Волокнистые полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства и их анализ	171

3.1.1. Подготовка проб технических целлюлоз для анализа	174
3.1.2. Определение влажности	176
3.2. Определение примесей в технических целлюлозах	177
3.2.1. Определение содержания золы	179
3.2.2. Определение смол и жиров	181
3.2.3. Определение остаточного лигнина	182
3.2.4. Определение лигнина прямым методом	185
3.2.5. Определение жесткости целлюлоза по перманганатному числу	188
3.2.6. Определение остаточного лигнина в технических целлюлозах УФ-спектрофотометрическим методом в кадоксене	196
3.2.7. Определение остаточных пентозанов	198
3.2.8. Определение пентозанов фотоколориметрическим методом	199
3.2.9. Определение пентозанов спектрофотометрическим методом	200
3.3. Определение карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе	203
3.3.1. Методы определения карбонильных и карбоксильных групп	204
3.3.2. Определение редуцирующей способности по медному числу	207
3.3.3. Определение альдегидных групп фотоколориметрическим методом по Саболксу	211
3.3.4. Определение карбонильных групп с борогидридом натрия	212
3.3.5. Определение карбоксильных групп с гидрокарбонатом натрия по Вильсон	216
3.3.6. Определение карбоксильных групп фотоколориметрическим методом по Веберу	218
3.4. Определение степени набухания целлюлозы в растворах щелочей и устойчивости целлюлозы к растворяющему действию щелочей	220
3.4.1. Методы определения степени набухания и растворимости технических целлюлоз в растворах гидроксида натрия	224
3.4.2. Определение степени набухания целлюлозы в растворах гидроксида натрия	226
3.4.3. Определение содержания альфа-целлюлозы	229
3.4.4. Определение массовой доли целлюлозы, растворимой в 10 и 18%-ных растворах гидроксида натрия	230
3.5. Определение степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы	234
3.5.1. Методы определения степени полимеризации (молекулярной массы) целлюлозы	236
3.5.2. Определение вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы	239
3.5.3. Определение средней степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом	245
3.5.4. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее медно-аммиачного раствора	248
3.5.5. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене	250
3.5.6. Определение средней степени полимеризации целлюлозы в ЖНВК	254
3.6. Определение неоднородности целлюлозы по молекулярной массе	258
3.6.1. Методы определения неоднородности целлюлозы по молекулярной массе	260
3.6.2. Фракционирование целлюлозы методом последовательного осаждения из растворов в кадоксене	264
3.6.3. Фракционирование целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте	268

Глава 4. Математическая обработка результатов эксперимента	272
4.1. Химический анализ как метрологическая процедура	272
4.2. Математическая обработка данных	274
4.3. Проверка статистических гипотез	280
4.4. Графическое представление данных	286
4.4.1. Построение прямой методом наименьших квадратов	292
4.4.2. Построение прямой методом группировки	294
4.5. Графическое представление молекулярно-массового распределения целлюлозы	295
4.5.1. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом суммирующего растворения в фосфорной кислоте	297
4.5.2. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом последовательного осаждения	299
4.5.3. Обработка результатов фракционирования целлюлозы методом суммирующего осаждения	301
4.6. Планирование факторных экспериментов	302
Приложение 1. Химический состав древесины хвойных и лиственных пород	308
Приложение 2. Программа для расчета кинетических параметров термопревращений древесных препаратов	312
Список используемой литературы	315
Список рекомендуемой литературы	316

Учебное издание

Оболенская Артемида Валентиновна
Ельницкая Зинаида Петровна
Леонович Адольф Ануфриевич

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ
И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Учебное пособие для вузов

Редактор Д.А. Гиматова
Художник обложки О.А.Кознов
Художественный редактор Н.Г.Глебовский
Технический редактор Е.Б.Капралова
Корректоры Е.П.Родионова, Е.Н.Бегунова

ИБ № 2530

ПЕРЕВЕДЕНО В КОМПЬЮТЕРНЫЙ ФОРМАТ – РОМАНОВ ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ (BLUEBOAR_2@RAMBLER.RU, WWW.BIGBLUEBOAR.NAROD.RU)